# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JANVIER 1933.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES RICHET.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Passage des virus des fièvres exanthématiques par la voie digestive chez le rat. Note de MM. Charles Nicolle, J. Laigret et P. Giroud.

Les rats dévorent leurs congénères, moribonds ou morts; en cas de disette, le plus fort mange le plus faible. Les rats mangent les souris et d'autres petits rongeurs; à tout instant, ils dévorent leurs propres ectoparasites: puces, poux, etc. Il était donc intéressant de chercher si les virus exanthématiques que peuvent héberger, dans la nature, rats, petits rongeurs et leurs parasites, sont capables de traverser la paroi digestive des rats.

Pour résoudre cette question, nous avons employé le matériel virulent qu'offre le cerveau des cobayes, infectés par les divers virus exanthématiques que nous entretenons : trois virus murins (Toulon-Marcandier; Mexico-Mooser; Mexico-Zinsser, ce dernier est peut-être le même que le précédent), un virus humain de l'Ancien Monde (Tunis), un virus de la Fièvre pourprée des Montagnes Rocheuses (Montana-Parker).

On sait que le virus typhique historique se localise et cultive avec prédilection dans le cerveau. Des virus murins, entretenus par nous, si celui de Toulon se comporte sensiblement de même, ceux de Mexico présentent une affinité moindre pour le même organe, dont l'inoculation n'est pas toujours suivie de succès lorsqu'on pratique les passages par la méthode de conservation qui réussit indéfiniment avec le virus historique (cerveau dans le péritoine). Le virus de la fièvre pourprée se rencontre avec abondance dans le sang; il est donc présent dans le cerveau comme dans tous les autres organes.

Dans nos expériences, les cobayes étaient sacrifiés les 2°, 3° ou 4° jour de leur fièvre et leurs cerveaux débités de façon que les rats en mangent un fragment notable (du quart à la moitié d'un cerveau). On s'assurait de l'ingestion en maintenant chaque rat séparé et privé d'autre nourriture, jusqu'à ce qu'il ait consommé le débris virulent qui lui était réservé. Les rats étaient sacrifiés le 14° jour de l'expérience et leurs cerveaux inoculés, après broyage, dans la cavité péritonéale de cobayes indicateurs.

Dans le cas où ces cobayes ne réagissaient pas au thermomètre, on les éprouvait vers le 25<sup>6</sup> jour de l'expérience par une inoculation virulente, afin de déterminer si la première inoculation avait été négative ou bien avait donné une infection inapparente.

Les résultats ont été les suivants :

#### 1. VIRUS TYPHIQUES MURINS:

Virus de Toulon. — Deux séries de deux rats, chacune. Les quatre rats se sont infectés. Trois ont présenté des typhus fébriles; l'autre un typhus inapparent.

Virus de Mexico (Mooser). — Deux séries. Au moment de la première qui comporte deux rats, le virus est actif par passages cerveau-péritoine chez les témoins; les deux cobayes indicateurs présentent l'un un typhus fébrile léger, l'autre un typhus inapparent (tous deux résistent à l'inoculation d'épreuve).

Au moment de la seconde série, le virus est défaillant. On inocule en même temps, des cobayes dont l'un meurt prématurément et des rats, les cerveaux de rats mélangés sont inoculés à un cobaye indicateur); ces rats et le cobaye se sont infectés, le cobaye sous forme inapparente. Pour plus de précaution, l'épreuve a été pratiquée, non avec le virus mexicain défaillant, mais avec le virus de Toulon très actif.

Virus de Mexico (Zinsser). — Ce virus, entretenu alors par la voie cerveau dans le péritoine, est défaillant au moment de nos expériences, c'est-à-dire qu'il donne, sur les animaux de passage, rarement des infections fébriles, plus souvent des inapparentes, parfois rien. Sur quatre rats, mis en expérience, un seul s'est infecté par voie digestive (infection inapparente chez le cobaye indicateur).

#### II. VIRUS TYPHIQUE HISTORIQUE:

Cinq rats, en trois séries; un seul rat s'est infecté (infection inapparente chez le cobaye indicateur).

#### III. VIRUS DE LA FIÈVRE POURPRÉE :

Deux rats (une seule série); un seul s'est infecté (infection inapparente chez le cobaye indicateur).

RESUME. — Les virus exanthématiques sur lesquels nous avons expérimenté sont capables de traverser la paroi digestive des rats. Les virus

typhiques murins la traversent, même lorsque l'organe ingéré est peu riche en éléments pathogènes; il y a tout lieu de penser qu'ils la traversent de façon constante si le produit est hautement virulent.

L'ingestion des autres virus exanthématiques (très actifs par les autres voies) a donné des résultats positifs moins fréquents : une fois sur cinq avec celui du typhus de l'Ancien Monde. Ainsi se trouve encore une fois soulignée la différence entre cette maladie, spécialement humaine, et le typhus murin, maladie du rat passant accidentellement à notre espèce.

Consequences. — On savait déjà, d'autre part, que, s'il est aisé de reproduire le typhus murin par inoculation du produit de broyage de puces ou bien par la cohabitation de rats neufs avec des rats porteurs de telles puces, il n'a pas été réalisé, jusqu'à présent, d'expériences positives de passages par piqûres de puces à des rats.

Il est donc à penser que, dans la nature, les typhus murins passent le plus souvent de rat à rat à la fois par ingestion des ectoparasites, porteurs de virus (puces, poux du rat, etc.) et par cannibalisme entre rats. Ces faits, expliquent aussi pourquoi cette maladie, le typhus murin, passe rarement du rat à l'homme et pourquoi, sans doute, le typhus exanthématique historique ne retourne pas du rat à l'homme, à supposer qu'il puisse passer de l'homme au rat par ingestion de puces ou poux d'origine humaine.

# M. H. LECOMTE s'exprime en ces termes :

Après un intervalle de deux années j'ai l'honneur de déposer pour la Bibliothèque de l'Institut le 46° fascicule de la Flore générale de l'Indo-Chine, publiée sous la direction de MM. Henri Humbert et H. Lecomte.

Ce fascicule, qui appartient au Tome VI, comprend le commencement de la famille des Orchidacées par nos collaborateurs MM. François Gagne-pair et Andre Guillaumin.

M. Errest Esclangon, faisant hommage à l'Académie, au nom de M. Luc Picart, du Tome XVII des Annales de l'Observatoire de Bordeaux, s'est exprimé en ces termes :

Ce volume est la suite d'une série déjà très longue de publications de l'Observatoire de Bordeaux, sous la forme d'Annales, et qui témoigne de la constante activité de cet établissement, tant dans le domaine des observations astronomiques que dans celui des travaux théoriques.

Le présent Ouvrage contient diverses études importantes et de nature variée.

M. Trousset y a poursuivi une critique intéressante basée sur des vérifications numériques de la méthode de Brendel pour le calcul d'orbites de petites planètes. A noter également un calcul de l'orbite de l'astéroïde (976), Benjamina, par M. Jekhowsky à l'aide des observations faites pendant les oppositions des années de 1922 à 1928 inclus.

L'Ouvrage contient ensuite une étude très importante de climatologie par MM. Luc Picart et H. Godard, au point de vue des températures et de la pluviosité moyennes observées à Floirac, en tenant compté des observations réalisées sans interruption de 1880 à 1929. Le Mémoire contient des résultats intéressants concernant certaines comparaisons avec les nombres de Wolf relatifs à l'activité solaire.

Il se termine enfin par un très substantiel Mémoire de Mécanique céleste, de M. G. Meyer, sur les Solutions voisines des solutions de Lagrange dans le problème des n corps, travail qui apporte une contribution importante à cette question et des vues nouvelles sur les problèmes qu'elle laisse encore en suspens.

### NOMINATIONS.

- M. A. LACROIX est désigné pour représenter l'Académie à la célébration du 25° anniversaire de la fondation de la Société de Pathologie exotique, le 8 février 1933, à l'Institut Pasteur de Paris.
- M. Cu. Gravier est désigné pour représenter l'Académie au cinquième Pacific Science Congress, à Victoria et Vancouver, en juin 1933.

## CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Guide pour l'étude expérimentale du sol, par Albert Demolon et Désiré Leroux. GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — Quelques théories nouvelles en géométrie algébrique. Note de M. Francesco Severi.

Je vais résumer ici mes recherches sur certaines théories nouvelles en géométrie algébrique.

1. Au point de vue géométrique. — J'introduis les séries d'équivalence g sur une courbe réductible de S<sub>r</sub>. Elles sont coupées par des systèmes linéaires d'hypersurfaces de S<sub>r</sub>. Une série g n'est pas généralement linéaire (comme dans le cas d'une courbe irréductible), c'est-à-dire qu'elle ne peut être représentée birationnellement sans exceptions dans un espace linéaire. J'ai développé pour les séries g une géométrie analogue à celle des séries linéaires. Les séries g sont nécessaires pour construire une théorie quelconque des séries de groupes de points sur une surface.

Lorsqu'on cherche à étendre aux groupes de points d'une surface la notion de série linéaire ou d'équivalence, on aboutit à des difficultés sérieuses, qui ont retardé jusqu'ici la formation de la théorie, malgré l'opinion générale de sa nécessité. Il est en effet évident que les propriétés invariantes vis-à-vis des transformations birationnelles ne peuvent être épuisées par la considération des systèmes linéaires de variétés à r-1 dimensions d'une variété à r dimensions, c'est-à-dire des fonctions rationnelles du corps, prises séparément. Il faut aussi étudier les covariants simultanés des couples, des termes, etc. de fonctions rationnelles du corps, c'est-à-dire les propriétés de certaines séries de groupes de points, ou systèmes de lignes, etc. d'une variété. Pour une surface F, on trouve d'abord les types suivants de séries de groupes de n points:

1° Séries de monoéquivalence. — Deux groupes quelconques sont équivalents sur quelque courbe (irréductible ou réductible) de F.

2° Séries intersections complètes, découpées par les courbes de deux systèmes linéaires, tracés sur F. Parmi les séries 2° on a les séries caractéristiques des systèmes linéaires; mais ces dernières sont particulières. Par exemple les coniques de S<sub>3</sub> coupent sur une surface de quatrième ordre une série intersection complète, d'ordre 8, qui n'est pas contenue dans une série caractéristique de même ordre. Les séries 2° sont du type 1°.

3º Séries intersections partielles, coupées par les courbes de deux systèmes linéaires hors de groupes de points variables dans une série d'équivalence sur une courbe fixe (irréductible ou réductible) de F.

4º Séries rationnelles ou unirationnelles. — Elles sont contenues totalement dans des séries du type 1º. Les séries 2º sont rationnelles.

Je définis comme équivalents deux groupes de n points de F si, en dehors de points communs, ils sont des groupes caractéristiques de quelque réseau de courbes tracé sur F ou se réduisent à de tels groupes en ajoutant deux groupes de points équivalents sur une courbe de F. La relation est transitive. Une série d'équivalence |A| est l'ensemble des groupes équivalents à A. On peut opérer sur les séries d'équivalence par addition et soustraction, etc. Les séries 1°, 2°, 3°, 4° sont des séries d'équivalence.

La théorie se transporte aux systèmes d'équivalence de variétés à  $k(o \le k \le r - 1)$  dimensions d'une variété  $V_r$ . On trouve par exemple que les courbes d'une même famille de  $S_3$  forment une série d'équivalence et qu'elles coupent une série d'équivalence sur une surface de  $S_3$ . Dans la suite, une telle série sera nommée une série du type  $5^\circ$ .

Au moyen des séries d'équivalence on peut étudier les correspondances algébriques entre surfaces. On trouve ainsi, par exemple, la signification invariantive et fonctionnelle du principe numératif de Zeuthen (Comptes rendus, octobre 1906).

- 2. Au point de vue topologique. Soit  $\sigma$  une série (irréductible) de  $\infty$   $(r \ge 2)$  groupes de n points de F; V soit une variété image birationnelle de  $\sigma$ ; T soit la correspondance entre V et F. Moyennant T, un cycle  $\Gamma$ , à une ou à deux dimensions de V, se transforme en un cycle  $\Delta$  de F. Ainsi les cycles linéaires d'une base primitive de V, se transforment en des combinaisons linéaires à coefficients entiers  $\lambda$  d'une base primitive de V, se transforment en des cycles à deux dimensions d'une base primitive de V, se transforment en des combinaisons linéaires des  $\rho_0$  cycles non algébriques de Picard-Lefschetz, tracés sur F; des  $\rho$  cycles algébriques de Picard-Severi et des  $\sigma-\tau$  cycles algébriques non nuls, diviseurs de zéro, de Severi-Poincaré-Lefschetz. Soient  $\mu$ ,  $\mu'$ ,  $\nu$  les coefficients entiers relatifs à ces classes de cycles. On a alors les types suivants de séries  $\sigma$ :
- a. Tous les  $\lambda$  sont nuls. La T transforme tout cycle linéaire de V en un cycle nul de F. La série est à circulation linéaire nulle. Elle est contenue totalement dans une série régulière, dont l'étude a été entreprise par M. Albanese (Boll. Un. mat. italiana, giugno 1932).
- b. Tous les  $\mu$  sont nuls. La T transforme tout cycle à deux dimensions de V en un cycle algébrique de F. J'appelle  $\sigma$  une série à circulation superficielle algébrique.

c. Tous les v sont nuls. La T transforme tout diviseur de zéro de V en un cycle nul de F. J'appelle  $\sigma$  une série à cyclo-torsion nulle.

Les séries des types 1°, 2°, 3°, 4°, 5° ci-dessus (et peut-être toutes les séries d'équivalence) jouissent des propriétés a, b, c. Toute série existant sur une courbe de F, jouit des propriétés b, c et, si F est régulière, même de la propriété a.

3. AU POINT DE VUE TRANSCENDANT. — Je considère les formes différentielles de première espèce attachées à la surface F. Il s'agit là des formes différentielles dans le sens de M. Cartan, transporté par M. Kähler (Acc. d'Italia, 1932) au domaine algébrique. Les formes linéaires correspondent aux intégrales de Picard, les formes quadratiques aux intégrales doubles. Eh bien:

La condition nécessaire et suffisante pour qu'une série  $\sigma$  soit à circulation linéaire nulle, c'est que toute forme différentielle linéaire de première espèce de F donne une somme nulle dans un groupe G variable en  $\sigma$ .

Ce théorème bien simple est contenu implicitement dans un de mes anciens travaux.

La condition nécessaire et suffisante pour qu'une série 5 soit à circulation superficielle algébrique, c'est que toute forme différentielle quadratique de première espèce donne en G une somme nulle (1).

Cette propriété très remarquable constitue la véritable extension du théorème d'Abel aux intégrales doubles de première espèce.

Pour caractériser les séries c, il faut avoir recours aux formes tensorielles de première espèce heureusement introduites par M. Kähler. J'ai trouvé jusqu'ici que toutes les formes tensorielles de première espèce donnent des sommes nulles dans un groupe G variable dans une série d'un des types 1°, 2°, 3°, 4°, 5°. Peut-être la même condition est vérifiée pour toute série d'équivalence et peut-être ceci caractérise les séries d'équivalence. Ce qui est certain c'est que si la série  $\sigma$  des groupes de points d'une surface F satisfait à cette condition, F est rationnelle et par suite  $\sigma$  est une série d'équivalence.

<sup>(!)</sup> C'est-à-dire: Si  $\varphi(x, y, z) dx dy$ , est une des formes susdites et  $(x_i, y_i, z_i)$  sont les points de G, lorsqu'on pose  $x_i, y_i, z_i$  égaux à des fonctions analytiques de deux paramètres réels (ou complexes)  $\lambda, \mu$ , de sorte que G se meut en  $\sigma$ , on a identiquement  $\Sigma \varphi(x_i, y_i, z_i) \frac{\partial (x_i, y_i)}{\partial (\lambda, \mu)} = 0$ .

GÉOMÉTRIE. — La signification affine du pseudo-arc et de la pseudocourbure des courbes minima. Note de M. V. LALAN, présentée par M. Elie Cartan.

1. Le pseudo-arc σ d'une courbe minima satisfait à deux conditions :

$$|M_{\sigma^2}|^2 = 1, \qquad |M_{\sigma}'M_{\sigma^2}''M_{\sigma^2}''| = -i,$$

dont l'ensemble définit sans ambiguïté  $d\sigma^2$ . La première, introduite pour la première fois par M. E. Vessiot (¹), est de nature métrique : elle définit  $d\sigma^*$ ; la seconde est de nature affine, entendant par là qu'elle est invariante visà-vis de toute transformation affine conservant les volumes (²). Or, elle suffit à définir  $d\sigma^6$ , ce qui indique que le pseudo-arc a une signification affine. C'est ce que je me propose de préciser.

Sur toute courbe gauche, on définit (3) l'arc affine u par la condition que le parallélépipède d'arête  $M'_u$ ,  $M''_{u^3}$ ,  $M''_{u^3}$  ait un volume égal à un. Si la courbe est réelle, on obtient un arc affine réel en posant

$$|M'_u M''_{u^2} M'''_{u^8}| = \varepsilon,$$

 $\epsilon = \pm \tau$ , du signe opposé à la torsion; dans le domaine complexe, on ferait  $\epsilon = \tau$ . L'arc affine est lié à l'arc métrique par la relation

$$du^{6} = -\varepsilon \frac{ds^{6}}{R^{2}T},$$

qui cesse d'avoir un sens pour les courbes minima. Mais, pour ces dernières, on voit immédiatement, en rapprochant (2), où  $\epsilon = +1$ , de la seconde formule (1), que

$$(4) du^6 = -i \, d\sigma^6.$$

Donc, à un coefficient numérique près, le pseudo-arc d'une courbe minima n'est autre que son arc afsine.

2. Le trièdre intrinsèque et la pseudo-courbure d'une courbe minima ont aussi une signification affine simple. Pour toute courbe gauche, étudiée

(1) E. Vessiot, Comptes rendus, 140, 1905, p. 1381-1384.

(3) W. Blaschke, Vorlesungen über Differentialgeometrie, 2, 1923, p. 72.

<sup>(2)</sup> Une remarque équivalente a été faite par M. Cartan dans une de ses *Leçons* (Paris, 1931).

du point de vue de la géométrie affine, Winternitz (¹) a démontré, et c'est d'ailleurs un résultat auquel conduit directement la méthode du repère mobile de M. Cartan, qu'il existe un trièdre du quatrième ordre, de volume un, lié intrinsèquement à la courbe et vérifiant les équations suivantes, analogues à celles de Frenet

(5) 
$$\frac{d\mathbf{M}}{du} = \mathbf{I}_1, \quad \frac{d\mathbf{I}_1}{du} = \mathbf{I}_2, \quad \frac{d\mathbf{I}_2}{du} = k_1 \mathbf{I}_1 + \varepsilon \mathbf{I}_2, \quad \frac{d\mathbf{I}_3}{du} = k_2 \mathbf{I}_1 + 3\varepsilon k_1 \mathbf{I}_2,$$

où  $k_1$  et  $k_2$  sont les deux courbures affines, respectivement du cinquième et du sixième ordre.

Pour les courbes dont le cône des tangentes est du second ordre, on démontre que  $k'_1 = \varepsilon k_2$ , si bien que ces courbes n'ont qu'un invariant affine fondamental. Or c'est précisément le cas pour les courbes minima. En comparant (5) avec les formules de M. Vessiot relatives aux courbes minima, on trouve, avec les notations que j'ai employées précédemment (2),

(6) 
$$\theta = \omega \mathbf{I}_{1}, \quad \nu = \omega^{2} \mathbf{I}_{2}, \quad \beta = -\omega^{2} (\mathbf{I}_{3} - k_{1} \mathbf{I}_{1}) \quad (\omega = \sqrt[6]{-i}),$$

On voit que le vecteur v est porté par la normale principale affine. De plus,

$$(7) k = 2\omega^2 k_1;$$

la pseudo-courbure est donc, à un coefficient numérique près, identique à la première courbure affine. A noter que le trièdre  $\theta \nu \beta$  n'est que du troisième ordre et k du quatrième; cet abaissement par rapport au cas général est l'effet des relations métriques spéciales aux courbes minima; par exemple

$$k = \frac{1}{2i} |\mathbf{M}'_{\sigma} \mathbf{M}'''_{\sigma^3} \mathbf{M}'''_{\sigma^4}| = -\frac{1}{2} |\mathbf{M}'''_{\sigma^3}|^2.$$

Les courbes minima à pseudo-courbure constante sont caractérisées par une propriété de nature affine (et même projective) : leurs tangentes font partie d'un complexe linéaire. C'est une conséquence du fait que les courbes jouissant de cette propriété sont celles qui vérifient (3)  $3k_1 = \varepsilon k_2$ . Cette condition, rapprochée de  $k_1 = \varepsilon k_2$ , entraîne  $k_1 = \operatorname{const.}$ 

<sup>(1)</sup> A. Winternitz, Habilitationschrift, Prague, 1921 (cité par W. Blaschke, p. 76).

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 195, 1932, p. 1211-1213.

<sup>(3)</sup> E. SALKOWSKI, Leipziger Berichte, 70, 1918, p. 160-176.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la nécessité d'introduire une nouvelle notion concernant le discontinu. Note (1) de M. C. Popovici.

1. On dit qu'une fonction f(x) tend vers l'infini quand x s'approche de  $x_0$ , ou que la fonction est non bornée dans un domaine D si, quel que soit A, il existe au moins un point  $\xi$  dans le voisinage de  $x_0$ , ou dans D, tel que

$$f(\xi) > A.$$

Il faut se demander si, cette condition étant remplie, il serait tout de même possible que, quel que soit \xi, il existât un nombre B tel que

(B) 
$$f(\xi) < B$$
.

La condition (B) n'est pas nécessairement en contradiction avec la condition (A); elles sont indépendantes. Ainsi si f(x) = 1/x la condition (A) est remplie dans un domaine qui contient x = 0 et (B) non; il n'existe pas de B tel que

f(0) < B.

2. Je vais donner des exemples où les conditions (A) et (B) sont satisfaites à la fois, et, si l'on veut, sur un ensemble partout dense. Prenons la série

(1) 
$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \rho^n \frac{a^n x}{1 + ca^{2n} x^2} \qquad \left(a < \rho < \frac{1}{a}, \ c > 0, \ a > 0\right).$$

Cette série est convergente uniformément, quel que soit  $\rho$  et a, pour toute valeur réelle de x et pour x = 0 elle devient identiquement nulle.

Pourtant au voisinage de x = 0 elle peut dépasser tout nombre A.

En effet, on a

$$f(x) - \rho f(ax) = 0.$$

Donc si  $\rho < 1$ , a < 1, alors  $f(a^n x) = f(x)/\rho^n$ , on pourrait choisir n tel que  $f(a^n x) > A$ .

Or  $a^n x$  tend vers zéro pour  $n = +\infty$  et pourtant  $f(0) \equiv 0$ . Donc les conditions (A) et (B) sont satisfaites à la fois.

<sup>(1)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

ith

Dans ce cas f(x) est aussi non bornée et pourtant, si c > 0, elle a une valeur déterminée pour tout point compris entre +x et -x.

Nous pourrons construire des fonctions qui, dans un intervalle donné, ont un ensemble partout dense où les conditions (A) et (B) sont satisfaites à la fois. Par exemple :

(2) 
$$\mathbf{F}(x) = \sum_{p,q=0}^{+\infty} \frac{1}{1+p^4+q^4} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \rho^n \frac{a^n (x-x_{pq})}{1+c^2 a^{2n} (x-x_{pq})^2} \qquad \left(x_{pq} = \frac{ap+bq}{p+q}\right).$$

Tous les points (') qui divisent en parties rationnelles le segment ab jouent le rôle de x = 0 dans l'exemple (1).

Il faut donc introduire une notion nouvelle. Il est nécessaire de distinguer parmi les fonctions non bornées deux classes :

Classe A: la condition (A) est remplie, pas la condition (B).

Classe B: les conditions (A) et (B) sont remplies à la fois.

Je propose d'appeler celles de classe A fonctions non bornées tout simplement et celles de classe B fonctions non bornées et déterminées.

3. Une distinction de même nature devra s'établir dans le cas suivant : Considérons les deux fonctions

$$f(x) = \sin 2k\pi \frac{Lx}{La} \qquad \text{et} \qquad \varphi(x) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{a^n x}{1 + c^2 a^{2n} x^2}.$$

Elles sont bornées lorsque x tend vers zéro  $(x > \rightarrow 0)$ . Au voisinage de x = 0 elles sont discontinues (à variation non bornée) mais déterminées pour toute valeur de x si petite soit-elle. Pour x = 0, f(0) n'est pas déterminé tandis que  $\varphi(0) \equiv 0$ . On doit y faire également la distinction.

Classe A: Fonction discontinue.

Classe B: Fonction discontinue et déterminée, même si elle a un nombre fini (ou même dénombrable) de déterminations.

La distinction doit être faite pour ces fonctions, comme on le fait pour

<sup>(</sup>¹) Si l'on essaie de construire une fonction analogue, pas sur un segment de courbe, mais sur une portion du plan, on ne réussira pas (tout au moins par ce procédé) parce que si l'on remplace la série double p, q par une série triple p, q, r où  $x_{pqr} = \frac{ap + bq + cr}{p + q + r}$ , a, b, c n'étant pas en ligne droite, alors la condition (B) n'est plus satisfaite dans toute la région du triangle a, b, c, car dans cette région se trouveront des pôles de F(x). Pour que (B) soit satisfaite il faut sortir ces pôles du triangle. Ils forment un ensemble dénombrable autour de chaque point singulier  $x_{pqr}$ .

les séries divergentes, convergentes et non uniformément convergentes. Dans les séries prises pour exemple, le point x = 0, ou les points  $x_{p,q,r}$  sont des points singuliers essentiels, x variant sur l'axe réel la série (1)  $\rho \le 1$  est uniformément convergente pour toute valeur de x et pour x = 0 elle est convergente non uniformément, en s'y réduisant identique à zéro.

Mais comment classer la série (2) qui est déterminée sur tout point de l'axe réelle?

Il faudra aussi envisager les fonctions continues (sur l'axe réel par exemple) au point singulier, mais à variation non bornée (4).

Les séries de ce genre m'ont servi pour montrer qu'il y a une infinité d'intégrales des équations intégro-fonctionnelles prenant des valeurs données en un point donné (2).

Remarquons que nous avons réussi à construire des fonctions telles que (2) non bornées ( $\rho < 1$ ) ou bornées et discontinues ( $\rho = 1$ ), mais déterminées sur un segment de droite (ou d'une courbe) ayant sur cette droite un ensemble partout dense de points singuliers essentiels, où elles y prennent des valeurs déterminées; mais nons n'avons pas réussi à construire des fonctions de cette classe B dans une région du plan de la variable imaginaire x (par exemple dans un triangle d'affixes a, b, c; voir notice plus haut) quoique ce triangle est rempli par un ensemble partout dense de points singuliers essentiels, dans lesquels les fonctions composantes qui admettent ces points singuliers s'annulent identiquement. Les pôles nous ont arrêté.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Rectification à une Communication récente.

Note de M. Georges Giraud.

Je m'excuse d'avoir à retirer, par suite d'une erreur, la principale affirmation d'une Note récente (3); cette affirmation reste douteuse. Cependant

<sup>(</sup>¹) Nous pouvons imaginer aussi des fonctions qui, sur des intervalles en série convergente s'approchant du point singulier, ont des variations qui tendent aussi vers zéro comme les intervalles, mais ces variations forment une série divergente. Parmi ces fonctions il y en a qui satisfont à certaines équations fonctionnelles.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 159, 1914, p. 1866-1869; Circolo Palermo, 39, 1915, p. 341, 344; Congrès Math. de Bologne, 3, 1928, p. 121-132; Bulletin des Sc. math., 53, juillet-août 1929, p. 213-224 et 232-247; Rendiconti Lincei, 6° série, 10, 1929, p. 413; 11, fasc. 1 et 12; Mathematica Cluj, 3, 1930, p. 49-63, etc.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 195, 1932, p. 1361-1363.

la proposition énoncée au paragraphe 1 subsiste; dans le dernier paragraphe, les hypothèses indiquées permettent d'obtenir des limites supérieures et inférieures de la fonction inconnue et de ses dérivées premières et secondes, sans connaître effectivement cette inconnue, pourvu qu'elle existe.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur le calcul des coefficients des séries trigonométriques. Note de M. Arnaud Denjoy.

J'ai donné (Comptes rendus, 172, 1921, p. 653, 833, 903, 1218; 173, 1921, p. 121) le moyen de remonter d'une dérivée seconde généralisée f(x) supposée finie et connue en tout point, à sa primitive (seconde généralisée) F(x) par une sorte d'intégration à trois limites

$$T_{2,s}(f, a, b, c) = (c - b)F(a) + (a - c)F(b) + (b - a)F(c) = V(F, a, b, c).$$

En général, il existe un ensemble E, non dense sur le continu et de mesure nulle (mince), en aucun point duquel F(x) ne possède de dérivée première. Aussi l'intégrale  $T_z$ , était-elle conçue de manière à fournir directement V(F, a, b, c) en sautant par-dessus l'échelon intermédiaire, susceptible de manquer, figurant la variation  $V(F', \alpha, \beta) = F'(\beta) - F'(\alpha)$  de la dérivée première.

Mais j'ai constaté depuis lors que F(x) possède la propriété d'être résoluble (à variation réductible à zéro sur tout ensemble parfait mince). Or une fonction de cette nature possède, sauf au plus sur un ensemble mince, une dérivée approximative finie (qui, dans le cas de F est même une dérivée exacte F'), et il suffit de connaître celle-ci sur une épaisseur pleine pour avoir F(x)—F(a) par une totalisation simple.

Le problème à résoudre se borne donc à déduire  $F'(\beta) - F'(\alpha)$  de f(x) pour tout couple de points  $(\alpha, \beta)$  étrangers à E. Si l'on écrit

$$F'(\beta) - F'(\alpha) = T_{1,s}(f, \alpha, \beta),$$

 $T_{\alpha\beta}(f,\alpha,\beta)$  est une intégrale (ou totale) définie du premier ordre d'un genre nouveau. Elle n'est pas en général une fonction partout déterminée, définie et continue, de ses limites  $\alpha$  et  $\beta$ . Mais les points  $\alpha$  où  $\beta$  où elle perd l'une de ces propriétés forment un ensemble de mesure nulle (et non dense sur le continu).

I.  $\psi(u)$  étant une certaine fonction de u paire, non décroissante avec |u|,

continue et nulle pour u = 0, supposons que

(t) 
$$|F(x+u) + F(x-u) - 2F(x)| < \psi(u),$$

quel que soit  $|u| < \eta$  et x sur un certain ensemble e.

Si  $\psi(u)$  était égal à zéro, la courbe y = F(x) admettrait pour centres tous les points de l'ensemble e' formé des points de C se projetant en e.  $\psi$  n'étant pas nul, si à partir d'un point donné de C on prend une suite de symétries par rapport à des points successifs différents appartenant à e', on obtient autant de nouveaux points de C, avec une certaine approximation calculable à partir de  $\psi(u)$ .

1° Si e comprend  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , on trouve, pour tout entier m,

(2) 
$$\mathbf{F}(x + 2m\overline{\theta_2 - \theta_1}) - \mathbf{F}(x) = 2m[\mathbf{F}(\theta_2) - \mathbf{F}(\theta_1) + \delta\psi(\mathbf{D})] \quad (\delta^2 < 1),$$

D étant la plus grande des distances de x et de  $x + 2m(\theta_2 - \theta_4)$  au couple  $(\theta_2, \theta_1)$ .

2º Si e comprend

$$\theta_1, \theta_2 = \theta_1 + k, \quad \theta_3, \theta_2' = \theta_3' + k' \quad (o < k < k'),$$

on établit, D' étant le diamètre de l'ensemble  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$ ,

(3) 
$$\mathbf{F}(\theta_2) - \mathbf{F}(\theta_1) = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2' - \theta_1'} [\mathbf{F}(\theta_2') - \mathbf{F}(\theta_1')] + 2 \, \partial \psi(\mathbf{D}') \qquad (\delta^2 < 1).$$

La condition (1) est vérifiée par toute fonction  $F_1(x) = F + Ax + B$  (A et B indépendants de x). Soient A et B tels que  $F_1(\theta_1) = F_1(\theta_2) = 0$ .  $\xi$  étant un point quelconque du segment  $\theta_1 - k$ ,  $\theta_1 + k$ , soient  $\xi_1 = \xi + 2mk$  appartenant au segment  $(\theta_2 - k, \theta_2 + k)$ ,  $\xi_1$  symétrique de  $\xi_1$  par rapport à  $\theta_2$ ,  $\xi' = \xi_1' - 2nk$  appartenant à  $\theta_4' - k$ ,  $\theta_1' + k$ , enfin  $\xi''$  symétrique de  $\xi'$  par rapport à  $\theta_4'$ . On a par (1) et (2) une expression approchée de  $F_1(\xi'') - F_1(\xi)$ . En supposant  $F_4(\xi)$  successivement maximum et minimum sur le segment  $\theta_1' - k$ ,  $\theta_1' + k$ , on trouve l'égalité (3). Celle-ci ne suppose même pas la continuité de F, mais seulement que F soit borné.

\* II. Supposons que  $\int_0^{\infty} \psi(u)/u^2 du$  existe (condition B) et vaille  $\Psi'(\alpha)$ .

1° Si e contient un ensemble  $\theta$ ,  $\theta + k_n$ , avec  $|k_{n+1}| < |k_n|$  et  $\Sigma \psi(2k_n)/|k_{n+1}|$  fini (ce qui rend nécessaire la condition B), F(x) (supposée continue) possède au point  $\theta$  une dérisée première finie  $F'(\theta)$ .

Soit

$$|h| = \sum_{i=1}^{+\infty} 2 m_i |k_i|, \qquad |h_n| = \sum_{i=n+1}^{\infty} 2 m_i |k_i| < 2 |k_n|.$$

Les formules (2) et (3) conduisent, pour  $2|k_q| \leq |h| < 2|k_{q-1}|$ , à

(4) 
$$\frac{\mathbf{F}(\theta+h)-\mathbf{F}(h)}{h} = \mathbf{F}'(\theta) + 2\delta \left[ \frac{\psi(h)}{|k_q|} + \sum_{n=q}^{n=\infty} \frac{\psi(2k_n)}{|k_{n+1}|} \right].$$

2° Si e contient n points  $a = x_0, x_i, x_n = b$ , la formule (3) donne

$$S = \sum_{i=1}^{t=n} |F(x_i) - F(x_{i-1})| < |F(b) - F(a)| + 2n\psi(b-a).$$

Mais par application répétée par cette formule dans le cas n=3,  $2|x_i-a|$  et  $2|b-x_2| \le b-a$ , on trouve

(5) 
$$S < |F(b) - F(a)| + 6 \sum_{0}^{\infty} 2^{m} \psi \left[ 2^{-m+1} \overline{b-a} \right]$$

$$< |F(b) - F(a)| + 12(b-a) \Psi(2b-2a).$$

3° Si e renferme un ensemble parfait P, la formule (5) montre que la variation de F sur P est définie, sa variation totale VT(F, P) est finie, et si  $\omega$  est l'épaisseur moyenne de P sur le segment ab joignant ses extrémités,

(6) 
$$VT(F, P) < \omega |F(b) - F(a)| + 12(b-a) \Psi(2b-2a).$$

Si P est mince, l'application de cette formule avec l'artifice donnant la seconde expression (5) de S fournit VT(F, P) = 0.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur les fonctions méromorphes d'ordre infini. Note de M. King-Lai Hiong, présentée par M. Émile Borel.

M. Blumenthal a fondé une théorie générale des fonctions entières d'ordre infini basée sur la considération des fonctions types (¹) et M. Denjoy est parvenu à une définition précise des produits canoniques dont il a donné des limitations très serrées (²). Je me propose de refaire la théorie générale en cherchant une approximation meilleure que celle de M. Blumenthal; les résultats de M. Nevanlinna (³) permettent d'autre part de traiter sans plus de peine le cas général des fonctions méromorphes.

<sup>(1)</sup> Principes de la théorie des fonctions entières d'ordre infini (Paris, 1910).

<sup>(2)</sup> Sur les produits canoniques (Journal de Math., 6, 1910, p. 1-136).

<sup>(3)</sup> Le théorème de Picard-Borel et la théorie des fonctions méromorphes (Paris, 1923).

1. Soit f(z) une fonction méromorphe d'ordre infini,

$$\mathrm{T}(r) = rac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \stackrel{+}{\log} |f(re^{i\phi})| d\phi + \mathrm{N}(r,f),$$

la fonction de Nevanlinna. Si l'on pose

$$T(r) = r^{q(r)}$$

 $\lim \mu(r)$  est infini par hypothèse. Si  $\mu(r)$  est non décroissant, on le remplace par  $\nu(r)$  égal pour chaque r au maximum de  $\mu(r')$ ,  $r' \le r$ . On ajuste ensuite la fonction

$$V(r) = r^{\vee r}.$$

On construit à cet effet une fonction croissante  $y = \varphi(x)$  représentée par une ligne polygonale, vérifiant la condition de croissance normale de M. Borel

(1) 
$$\varphi(x') \leq \varphi(x)^{1+\varepsilon}, \quad \text{si} \quad x' = x \left(1 + \frac{1}{\varphi(x)}\right),$$

et croissant indéfiniment lorsque x croît de o à un certain nombre  $\xi$ ;  $\varepsilon = \varepsilon \varphi(x)$  tend vers zéro lorsque  $\varphi(x)$  tend vers  $\infty$ .

Soit  $\psi(y)$  la fonction inverse de  $\varphi(x)$ . Si l'on a

$$V(r') \leq \varphi(r'-r+\psi(V(r))), \quad r'>r>r_0,$$

V(r) vérifie la condition de croissance normale (1). Dans le cas contraire, en utilisant le fait énoncé par M. Valiron (1) que T(r) est analytique par intervalles, on remplace dans certains intervalles (r', r'')V(r) par

$$\varphi(r'-r+\psi(V(r))),$$

les courbes représentatives de ces fonctions étant tangentes au point r'' et

$$V(r) \leq \varphi(r'-r+\psi(V(r))), \qquad r \geq r'.$$

On vérifie aisément que la fonction ainsi obtenue soit

$$V(r) = r^{\rho(r)},$$

est telle que

$$T(r) \leq V(r), \quad r > r_0; \quad T(r_n) = U(r_n) \quad (n = 1, 2, ..., \infty, \lim r_n = \infty)$$

et vérifie la condition de croissance normale (1)4

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 194, 1932, p. 1305.

2. D'après ceci, on peut appeler ordre de f(z) toute fonction  $\varphi(r)$  non décroissante telle que si petit que soit le nombre positif  $\varepsilon$  on ait

(2) 
$$T(r) < r^{\rho(r)(1+\varepsilon)}$$
 si  $r > r(\varepsilon)$ ;  $T(r) > r^{\rho(r)(1+\varepsilon)}$  si  $r = r_n$ ,  $r_n \to \infty$ ,

, ren vérifiant la condition de croissance normale (1).

Les théorèmes de M. Nevanlinna conduisent à la proposition suivante :  $si\ n(r,\alpha)$  est le nombre des zéros de  $f(z) - \alpha$  pour  $|z| \le r$  (chacun d'eux compté avec son ordre de multiplicité; si  $\alpha = \infty$ , il s'agit des pôles), on a si petit que soit z

(3) 
$$n(r, z) < r^{q_{r-1}-z}, \qquad r > r(z);$$

$$(1) \quad n(r,\alpha) > r^{\rho(r)(1-s)}, \quad r > r(\alpha) \quad (r=r_1,r_2,\ldots,r_n,\ldots,\lim r_n = \infty),$$

la première inégalité valant, quel que soit  $\alpha$ , la seconde sauf pour 2 valeurs de  $\alpha$  au plus.

Ce résultat a le degré de précision de ceux obtenus par M. Borel pour l'ordre fini.

3. Pour étendre complètement les résultats relatifs à l'ordre fini, il convient de voir si l'on peut former avec les zéros de f(z)—  $\alpha$  un produit canonique dont l'ordre soit au plus égal à l'ordre de f(z). J'ai vérifié qu'il en est bien ainsi en assujétissant l'ordre à une nouvelle condition permettant d'appliquer les résultats de M. Denjoy. On peut remplacer la fonction U(r) du n° 1 par une fonction jouissant les mêmes propriétés et telle qu'en outre

$$(5) X \rho(e^{X})$$

soit convexe. Ceci montre que T(r, f) étant donné, il existe des ordres z(r) ayant toutes les propriétés du n° 2 et tels que la fonction (5) soit convexe. Moyennant cette hypothèse, de la condition (3) et de la formule de M. Denjoy (1)

$$\frac{1}{\log |P(z)|^{\frac{1}{2}}} \lesssim (1-z) e^{Y} \left( z e^{zX} + \log \frac{1}{\sqrt{-V_{t}}} + \log \frac{1}{\sqrt{z} + \sqrt{v}} \right),$$

on déduit que le produit canonique P(z) de M. Denjoy formé avec les zéros de f(z) —  $\alpha$  est bien tel que

$$T(r, P(z)) < r^{\rho(r)[1+\varepsilon(r)]}$$
 ( $\lim \varepsilon(r) = 0$ ).

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 77.

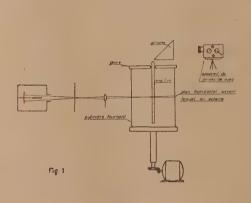
La formule de Jensen donne une inégalité de sens contraire qui montre que, pour une valeur  $\alpha$  non exceptionnelle,  $\rho(r)$  est un ordre de P(z).

On remarquera que les conditions imposées à  $\rho(r)$  sont vérifiées pour  $\rho(r) = \text{const.}$ , formules, définitions et approximations sont donc les mêmes pour les ordres finis et infinis.

D'après les résultats de MM. Valiron et Selberg, tout ce qui a été dit s'étend aux fonctions algébroïdes avec la modification connue concernant le nombre des valeurs exceptionnelles.

HYDRAULIQUE. — Sur la similitude des régimes transitoires dans les mouvements de rotation. Note (1) de MM. L. Escande et P. Dupin.

Dans une précédente Communication, l'un de nous a étudié (2) la durée de formation de la cheminée d'air centrale des Vortex, c'est-à-dire des mouvements giratoires à surface libre; la Note actuelle a pour objet l'exposé des





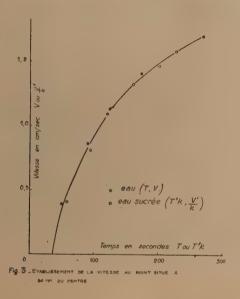
résultats auxquels nous sommes parvenus dans l'étude d'une question analogue : le mécanisme du régime transitoire dans les mouvements de rotation des fluides visqueux, à l'intérieur des systèmes en charge.

Pour réaliser un tel système, nous avons employé le dispositif ci-dessus (fig. 1): un cylindre vertical ayant 15<sup>rm</sup> de diamètre intérieur et 20<sup>cm</sup> de

<sup>(1)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 194, 1932, p. 1048.

hauteur, tourne autour de son axe; à l'intérieur, un deuxième cylindre, de même axe et de même hauteur que le premier, est maintenu immobile; le diamètre de ce second cylindre est de 1°. Le cylindre extérieur porte, à sa partie supérieure, une glace épaisse percée d'un orifice d'un diamètre très légèrement supérieur à celui du cylindre fixe; l'eau affleure au milieu de l'épaisseur de la glace. Une fente de 5<sup>mm</sup> de largeur, garnie de mica, permet d'éclairer le plan horizontal médian. Lorsque le cylindre extérieur commence à tourner, le mouvement se transmet progressivement de la périphé-



rie au centre : comme on le voit sur la photographie de la figure 2, le liquide correspondant à la zone centrale entourant le cylindre intérieur est encore immobile, au début du phénomène, tandis que les portions périphériques sont déjà entraînées dans le mouvement de rotation; ensuite, l'importance de la zone centrale immobile diminue constamment, jusqu'à ce que toutes les portions du liquide participent au mouvement. Cette transmission est d'autant plus rapide que le cylindre tourne plus vite; pour de faibles vitesses, elle peut devenir très lente; c'est ainsi que dans un cylindre contenant de l'eau à 15°C. et tournant à raison de un tour en 15 secondes, la durée nécessaire pour que le mouvement s'étende à toute la masse liquide est de l'ordre de 5 minutes.

Au moyen de la méthode chronophotographique, nous avons déterminé,

à diverses époques, les courbes représentant la vitesse V en fonction de la distance r à l'axe, le système étant rempli d'eau. Dans une autre série d'expériences, nous avons fait les mêmes déterminations en remplissant le cylindre avec de l'eau sucrée dont le coefficient cinématique de viscosité était K=3,75 fois plus élevé que celui de l'eau employée dans la première expérience. Nous avons obtenu une nouvelle série de courbes (r,V) correspondant à différentes époques. Des courbes précédentes on déduit facilement deux nouvelles courbes ayant comme abscisses les temps T, et comme ordonnées les vitesses correspondantes V, en un point situé à une distance déterminée de l'axe, par exemple  $50^{\rm mm}$ . La courbe obtenue avec l'eau sucrée coïncide avec celle obtenue avec l'eau ordinaire, à condition de multiplier les abscisses T par K et de diviser par le même rapport K les ordonnées V, correspondant à l'eau sucrée, comme le montre la figure S. La similitude de Reynolds s'applique donc à ce phénomène.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — Lignes de courant dans l'écoulement autour d'un cylindre de révolution, à nombre de Reynolds élevé. Note (1) de M. JACQUES VALENSI, présentée par M. Henri Villat.

La matérialisation de l'écoulement de l'air autour des obstacles, qui est aisée aux faibles nombres de Reynolds et peut dans ce cas être obtenue par différents procédés, soulève de sérieuses difficultés aux grands nombres de Reynolds. Ces difficultés viennent surtout de la diffusion rapide aux grandes vitesses des filets (fumée, air chaud, etc.), que l'on emploie pour matérialiser l'écoulement.

La loi de similitude nous permet d'échapper à cet écueil en remplaçant les essais aérodynamiques par des essais dans l'eau sur modèles réduits et à faible vitesse; on peut apporter un perfectionnement à la méthode en réchauffant l'eau. Le procédé n'est pas nouveau mais nous croyons nouvelle l'application que nous en avons faite à la photographie des lignes de courant dans l'écoulement autour d'un cylindre pour un nombre de Reynolds supérieur à la valeur critique (~ 250000).

Nous publions ici le spectre que nous avons obtenu, entre deux glaces parallèles autour d'un cylindre de révolution de 7cm,5 de diamètre et de

<sup>(1)</sup> Séance du 27 décembre 1932.

romm de hauteur s'appuyant sur les deux glaces, en utilisant un dispositif expérimental que nous avons réalisé à Marseille; ce dispositif est analogue à celui bien connu que M. Toussaint a réalisé à Saint-Cyr, mais il en diffère par ses dimensions qui sont plus grandes et par les plus grandes vitesses que l'on peut y obtenir grâce au tuyau de vidange qui a une hauteur de 8<sup>m</sup>. Le spectre est relatif à une vitesse d'écoulement de 2,10 m/sec. dans de



l'eau portée à 60° par réchaussage dans la cuve au moyen de résistances électriques. Nous avons effectué la photographie de ce spectre à l'éclair du Stroborama (durée 1/1 000 000° de seconde), ce qui nous a permis de surprendre une des lignes de courant très voisine de la paroi du cylindre et dont le point de décollement est situé à 120° environ à partir du point de vitesse nulle.

Dans quelle mesure ce spectre représente-t-il un écoulement plan, c'est la question que M. Favre, qui nous a aidé dans la réalisation de nos photographies, va s'efforcer de résoudre en entreprenant une étude critique de cet écoulement (répartition des vitesses en profondeur, etc.).

MÉCANIQUE ÀPPLIQUÉE. — Sur l'existence d'une vitesse de rotation dangereuse, indépendante de l'équilibrage, pour certains groupes turbo-alternateurs. Note (¹) de M. Robert Gibrat, présentée par M. E. Jouguet.

1. Dans ce qui suit, nous cherchons à montrer qu'il existe, indépendamment des conditions d'équilibrage, pour les groupes turbo-alternateurs à axe vertical porté par un pivot, et, d'une manière générale, pour les masses en mouvement autour d'un point fixe, une vitesse de rotation dangereuse proportionnelle à la plus petite vitesse critique d'équilibrage.

Le groupe étant mobile autour d'un point fixe est analogue à un pendule sphérique, et possède deux fréquences propres d'oscillations pendulaires dépendant de la vitesse de rotation autour de la verticale et des moments d'inertie.

Lorsque la période d'une de ces oscillations propres est égale à celle des forces, ou même des chocs produits à chaque tour par les contacts avec les paliers, les dissymétries dans l'arrivée d'eau, etc., il y a résonance et, par suite, amplification indéfinie des oscillations. En pratique, bien entendu, les frottements réduisent la valeur maximum à une grandeur finie.

II. Nous considérons un trièdre de référence Oxyz, lié au corps, passant par le point fixe, et coı̈ncidant avec les directions principales d'inertie par rapport à ce point. Les trois moments d'inertie correspondants sont A, B, C. L'axe Oz est presque vertical. Soient p,q,r les projections sur les axes Oxyz de la vitesse angulaire de rotation; a,b,1-c les cosinus directeurs constants par rapport au trièdre Oxyz de la droite OC aboutissant au centre de gravité et  $a+\lambda, b+\mu, 1-c+\nu$  les cosinus des angles variables formés par la direction verticale avec les axes. Vis-à-vis de r les quantités  $p,q,a,b,c,\lambda,\mu,\nu$  sont très petites; nous négligerons donc leurs produits dans ce qui suit.

Les équations d'Euler sont :

$$\begin{split} &\Lambda \frac{dp}{dt} + (C - B)qr = L, \\ &B \frac{dq}{dt} + (\Lambda - C)rp = M, \\ &C \frac{dr}{dt} + (B - A)pq = N. \end{split}$$

L, M, N sont les composantes du moment des forces par rapport au point fixe.

<sup>(1)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

Nous considérons d'abord les forces de rappel qui tendent à ramener la direction OG dans la position verticale : poids du système, réactions des pivots et des paliers, efforts électromagnétiques, efforts hydrodynamiques, etc.

Nous pouvons admettre que ces forces donnent un couple proportionnel à l'angle d'écart avec la position d'équilibre et d'axe perpendiculaire au plan de déplacement. Les composantes sont donc  $-k\mu$ ,  $+k\lambda$ , o.

Il y a de plus des forces produites par les contacts entre parties mobiles et parties fixes, par la dissymétrie des effets hydrodynamiques, etc., forces de période  $2\pi/r$ . Les projections du moment correspondant seront

Ensin, il faut écrire que la direction de la verticale est sixe dans l'espace, soit

$$\frac{d\lambda}{dt} = \omega(\mu + b) - q,$$

$$\frac{d\mu}{dt} = p - \omega(\lambda + a).$$

La troisième équation d'Euler donne

$$z = \omega$$
.

en désignant par  $\omega$  la vitesse angulaire constante du système autour de la verticale. En éliminant p et q, on obtient :

$$\Lambda \frac{d^2 \mu}{dt^2} + (\Lambda + \mathbf{B} - \mathbf{C}) \omega \frac{dk}{dt} + \mu [k - \omega^2 (\mathbf{B} - \mathbf{C})] = b \omega^2 (\mathbf{B} + \mathbf{C}) - \mathbf{K} \sin \omega t,$$

$$\mathbf{B} \ \frac{d^2 \lambda}{dt^2} = (\mathbf{A} + \mathbf{B} - \mathbf{C}) \omega \, \frac{d\mu}{dt} + \lambda [\, k - \omega^2 (\mathbf{A} - \mathbf{C})] = a \, \omega^2 (\mathbf{A} - \mathbf{C}) - \mathbf{K} \cos \omega t.$$

Si K = 0,  $\lambda$  et  $\mu$  sont donnés par

$$\lambda = rac{\omega \omega^2}{\omega_1^2 - \omega^2} + \lambda_1 \cos s_1 t + \lambda_2 \cos s_2 t,$$
 $\mu = rac{b \omega^2}{\omega_2^2 - \omega^2} + \mu_1 \sin s_1 t + \mu_2 \cos s_2 t.$ 

avec

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{k}{A - C}}, \qquad \omega_2 = \sqrt{\frac{k}{B - C}};$$

 $\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2$  sont des constantes dépendant des conditions initiales.  $s_1$  et  $s_2$  sont les racines positives de l'équation bicarrée :

$$[-\Lambda s^2 - h - \omega^2 (B - C)][-Bs^2 + k - \omega^2 (A - C)] = \omega^2 s^2 (A + B - C)^2$$

Lorsque  $\omega$  atteint une des valeurs  $\omega_1$  ou  $\omega_2$ , un des termes de  $\lambda$  ou de  $\mu$  devient infini, il y a donc deux vitesses critiques d'équilibrage, confondues d'ailleurs pour un corps de révolution.

Quand K est différent de zéro, la théorie des équations différentielles linéaires montre qu'il y a un phénomène de résonance lorsqu'une des racines de l'équation en s est égale à  $\omega$ , ce qui donne la vitesse dangereuse unique  $\Omega$ :

$$\Omega = \frac{\omega_1}{2} \sqrt{\frac{\frac{\Lambda}{C} - 1}{\frac{\Lambda + B}{2C} - \frac{1}{2}}} = \frac{\omega_2}{2} \sqrt{\frac{\frac{B}{C} - 1}{\frac{A + B}{2C} - \frac{1}{2}}},$$

et lorsque  $\omega$  est voisin de  $\Omega$ , il y a apparition d'un phénomène de battement, l'amplitude maximum variant en fonction de  $\omega$  comme  $1/\Omega^2 - \omega^2$ .

Pour des corps de révolution où le rapport A/C dépasse 10, ce qui est le cas habituel des groupes turbo-alternateurs,  $\Omega$  est à 2 pour 100 près la moitié de la vitesse critique.

III. Ces résultats théoriques ont été remarquablement vérifiés par des essais systématiques sur résistance liquide, dans le cas d'un groupe alternateur-turbine hydraulique, sous une charge de 20000 kilowatts.

On voit, en résumé, qu'il faut éviter à tout prix, pour les groupes à axe vertical, une vitesse de régime voisine de la moitié de la vitesse critique.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — Sur les phénomènes de résonance en mécanique ondulatoire. Note de M. Jacques Winter, présentée par M. M. de Broglie.

Schrödinger (Zeitschrift für Physik, 78, 1932, p. 309 et suiv.) étudie la possibilité d'observer un phénomène non adiabatique : un courant d'atomes d'hydrogène franchit une discontinuité de champ électrique, et l'on observe la manière dont les lignes spectrales de ces atomes suivent la variation du champ dans l'espace. Sa conclusion est que pour un pouvoir séparateur optimum de l'appareil optique qui projette l'image du courant sur la fente d'un spectroscope, on pourra juste séparer deux positions des atomes, dont la distance aura été parcourue pendant une durée égale à la période propre associée à la variation d'effet Stark, due à celle du champ entre ces deux positions. Si l'appareil est trop séparateur les raies spectrales chevaucheront et la variation de l'effet Stark ne sera plus observable sur un parcours correspondant à une durée inférieure à la période propre.

Une conclusion d'ordre général peut être dégagée de cette étude. Il est impossible de déterminer l'instant où une perturbation extérieure (l'installation d'un champ, par exemple) modifie l'énergie d'un atome avec une erreur moindre que  $h/\Delta \to (h \text{ constante de Planck}, \Delta \to \text{E})$  erreur sur la variation d'énergie de l'atome provoquée par la perturbation). Ceci n'est qu'un cas particulier des règles d'incertitude bien connues.

Nous avons cherché à appliquer ces considérations aux phénomènes de résonance en mécanique ondulatoire (Heisenberg, Die physikalischen prinzipiender Quantentheorie, partie mathématique, § 5; Born-Jordan, Elementare Quanten Mechanik, § 64 et § 65). Voici les résultats que nous avons obtenus : Les Ouvrages cités montrent que, si la dégénérescence initiale était d'ordre 2, l'énergie du système perturbé aura deux valeurs propres différant d'une certaine quantité 2A, soient E+ A et E-A, et la période des phénomènes de résonance h/2A. L'indétermination sur l'énergie est ici précisément égale à 2A, car ses seules valeurs possibles sont E+A et E - A; et l'incertitude sur l'instant initial devenant égale à une période de résonance, le phénomène périodique deviendra inobservable. Si l'instant initial était déterminé avec une erreur inférieure à la période de résonance, nous devrions, dans l'expression de la fonction d'onde du système à cet instant initial, faire sigurer des termes correspondant à des valeurs propres autres que E+A et E-A, et dont le déphasage au cours du temps masquera le phénomène de résonance qu'on obtiendrait en ne considérant que le déphasage réciproque des termes correspondant à E+A et E - A.

ASTRONOMIE. — Sur la vitesse radiale de quelques nébuleuses.

Note de M. Comas Sola.

On sait qu'on a mesuré récemment la vitesse radiale de plusieurs nébuleuses très éloignées et qu'on a trouvé des vitesses inattendues, avec deux particularités notables: que toutes ces vitesses marquent un éloignement, et, d'autre part, qu'elles sont d'autant plus grandes que les nébuleuses sont plus éloignées. Ces vitesses sont de l'ordre de quelques milliers de kilomètres par seconde, arrivant, d'après les dernières mesures, jusqu'à 24000 km, pour une distance de 135 millions d'années de lumière.

A propos de ces grandes vitesses radiales, j'avais publié dans les Astronomische Nachrichten, n° 5821, un article, le mois de juin 1931, dans lequel je fais une discussion complète de ces vitesses pour décider, au cas ou elles auraient été bien interprétées, quelle théorie de la lumière serait la véritable, en les combinant avec le phénomène de l'aberration. On sait aussi, qu'après la détermination de quelques astronomes de la valeur de l'aberration, on avait trouvé que celle-ci n'avait pas changé, d'où l'on a cru pouvoir déduire que la vitesse de la lumière ne change pas quand le foyer lumineux ou l'observateur se déplacent radialement.

Il me semble qu'on peut donner une explication simple de ces résultats sans recourir à des hypothèses extrêmes et en s'appuyant seulement sur la théorie corpusculaire de la radiation qui a été dévoloppée par moi depuis 1915, et dans laquelle les rayons lumineux seraient constitués par des filaments de corpuscules ou photons doués d'une vitesse balistique de 300000 m par seconde par rapport au foyer lumineux, corpuscules qui, d'autre part, seraient assujettis à un mouvement ondulatoire de nature élastique qui se propagerait au long du filament avec une vitesse du même ordre que la vitesse balistique. Les détails et les perfectionnements de cette théorie ont été exposés successivement dans les publications de l'Observatoire Fabra. Ce qui surprend le plus dans les mouvements supposés de ces nébuleuses, c'est le fait que toutes les vitesses représentent l'éloignement; et il est plus étonnant encore que ces vitesses augmentent propôrtionellement à la distance.

Il est évident que les rayons de lumière, dans leur traversée dans l'espace, s'entre-croisent avec d'autres rayons provenant de tous les lieux. Or, dans ce croisement de rayons il est évident aussi que, dans un temps plus ou moins long, il y aura, au moins, des chocs ou demi-chocs des photons, malgré leur petitesse par rapport aux distances qui les séparent, ce qui donnera comme résultat la perte, par expulsion ou diffusion, d'un certain nombre de photons dans les filaments de radiation et, par suite, une diminution de fréquence. Au fond, c'est une généralisation de l'effet Compton.

Si nous acceptons comme générale l'expression de Planck :  $\varepsilon = vh$ , dans laquelle  $\varepsilon$  est la force vive d'un élément de vibration, v la fréquence ondulatoire et h la valeur du quantum, nous pouvons écrire, dans le cas de ma théorie corpusculaire, dont la fréquence est sensiblement double (fréquence balistique + fréquence ondulatoire) :  $2mV^2 = vh$ , m étant la masse d'un photon et V la vitesse de la lumière. On déduit  $v = 2mV^2/h$ .

On voit que la fréquence ondulatoire, la seule qui, dans les circonstances égales commande la dispersion, dépend de la valeur de m. Si, au lieu de prendre un seul élément, nous envisageons la quantité de photons

qui traversent les prismes pendant un temps t, appelant E l'énergie ondulatoire reçue par l'observateur pendant le temps t, nous aurons  $E = \nu h t$ , et si, par effet des collisions, ont été expulsés, un certain nombre de photons on pourra écrire  $E = \nu' h t$ , t'étant < t. On obtient ainsi  $E/E' = \nu/\nu'$ ; mais E/E' = M/M', en représentant par M et M' la somme des masses des photons reçus par l'observateur pendant le temps t. Par conséquent,  $\nu/\nu' = M/M'$ , ou bien  $\nu' = \nu M'/M$ , ce qui revient à dire  $\lambda' = \lambda M/M'$ .

Soit  $\varphi$  la quantité de photons qui existent dans une unité de longueur du filament lumineux. Le nombre de photons diffusés à chaque moment sera proportionnel à  $\varphi$ , à un coefficient k et à la différentielle de la distance à du foyer au point considéré. On pourra écrire  $-d\varphi = k\varphi d\hat{\varphi}$ ; partant,  $\varphi = e^{-k\hat{\varphi}}$ . En faisant  $e^{-k} = \alpha$  coefficient de diffusion, on aura  $\varphi = \alpha \hat{\varphi}$ .

Puisque, d'après les observations, le déplacement du spectre est sensiblement proportionnel à la distance du foyer, on pourra prendre, par exemple, comme unité de  $\delta$  la distance de 67,5 millions d'années de lumière, et comme valeur de  $\delta = 2$ , la distance de 135 millions d'années, pour laquelle on trouve une vitesse radiale apparente de  $24000^{\rm km}$  par seconde. La diminution de fréquence pour ce déplacement serait donc de 0,08 pour  $\varphi = 0,92$ .

Nous aurons pour  $\delta = 1$ ,  $\varphi_1 = \alpha = 0.96$ ; et pour  $\delta = 2$ ,  $\varphi_2 = \alpha^2 = 0.92$ . La racine carrée de 0.92 étant 0.96 sensiblement et d'accord avec l'observation, on peut adopter, comme valeur provisoire du coefficient de diffusion,  $\alpha = 0.96$  pour une distance unité de 67.5 millions d'années de lumière.

Si l'on pouvait avoir avec exactitude la valeur de  $\alpha$ , en connaissant le déplacement du spectre vers le rouge et en négligeant la vitesse radiale vraie de l'astre, on pourrait calculer directement la distance des astres extrèmement éloignés. D'ailleurs, il est a prévoir que dans le spectre de tous les astres il existera un certain déplacement vers le rouge, quoique insensible pour ceux qui se trouvent à des distances relativement petites.

# Note de M. F. Link, présentée par M. Ch. Fabry.

L'étude photométrique des éclipses de Lune présente un grand intérêt pour l'exploration de la haute atmosphère. L'observation des astres près de l'horizon est souvent gênée par la brume, de sorte que les méthodes usuelles conviennent surtout au sondage radial de l'atmosphère. Au con-

traire, les éclipses de Lune fournissent un excellent moyen de sondage par les rayons tangentiels. La structure de l'atmosphère, éclairée par la tranche, s'y révèle plus nettement que par les observations de la réfraction et de l'absorption faites à la surface du globe.

Actuellement, nos connaissances sur la stratosphère, jusqu'à 40<sup>km</sup> d'altitude environ, permettent d'établir une théorie qui donne, avec une bonne approximation, les densités optiques de l'ombre depuis le centre jusqu'au bord géométrique. Comme élément fondamental de ma théorie, j'ai adopté les densités de l'air en fonction de l'altitude données par J. Humphrey, de 0 à 40<sup>km</sup> (¹). A partir de ces données moyennes, par un procédé purement numérique, sans supposer aucune loi reliant les densités aux altitudes, j'ai pu calculer les réfractions horizontales, leurs variations avec l'altitude et les masses d'air pour chaque kilomètre entre 2 et 40<sup>km</sup>.

Avec ces valeurs il est assez facile de calculer les densités optiques de l'ombre en se basant sur le principe suivant : Au point N, où nous voulons calculer la densité de l'ombre, plaçons un point lumineux qui projette l'ombre que nous appellerons auxiliaire sur le Soleil. Le Soleil sera remplacé par un disque diffusant dont l'albédo varie comme la brillance réelle du Soleil en fonction de la distance au centre. On démontre facilement que le flux diffusé par ce disque provoque, par exemple au centre de la Terre, un éclairement proportionnel à celui du point N pendant l'éclipse.

Le calcul se réduit donc à celui d'une ombre produite par la source ponctuelle, ce qui simplifie beaucoup le problème. Deux causes provoquent l'affaiblissement des rayons passant à travers de l'atmosphère terrestre. C'est d'abord l'absorption atmosphérique qui dépend de masses d'air traversées et l'affaiblissement par la réfraction. Pour ce dernier j'ai trouvé la formule

$$s = \left[1 - \frac{\omega}{\pi_0 + \pi_0} \left(1 + \frac{h'}{a}\right)\right] \left[1 - a \frac{d\omega}{dh'} \frac{1}{\pi_0 + \pi_0}\right],$$

où  $\omega$  est le double de la réfraction horizontale à l'altitude h, a le rayon terrestre, a+h' la distance au centre des rayons avant l'entrée dans l'atmosphère et  $\pi_0$ ,  $\pi_{\mathbb{C}}$  les parallaxes horizontales du Soleil et de la Lune. La discussion de cette formule permet d'établir l'existence d'une région plus claire au centre de l'ombre terrestre ainsi que le montrent les observations. D'autre part, puisque l'affaiblissement par la réfraction est sensi-

<sup>(1)</sup> Physics of the air, Mc Graw-Hill Book Company, New-Nork, 1929.

blement neutre et que son action devient prépondérante dans les régions marginales de l'ombre, on explique aisément la teinte grise de celles-ci.

En comparant les densités calculées D, pour diverses distances au centre de l'ombre avec les densités observées D, par Danjon et moi-mème, on trouve un décalage entre les deux courbes, les observations donnant les densités plus fortes que le calcul. Portons en abscisses les masses d'air moyennes correspondant à chaque point de la courbe calculée, en ordonnées les différences D, D, Pour la partie bleue du spectre, les points ainsi obtenus jusqu'au bord de l'ombre géométrique s'alignent sur une droite dont la pente fait connaître la correction (très faible) à apporter au coefficient d'absorption. Pour la masse zéro l'ordonnée, qui en densités vaut 0,4; représente un décalage impossible à faire disparaître en modifiant le coefficient d'absorption. Sa grandeur s'accorde bien avec l'hypothèse d'une couche absorbante élevée, de densité 0,04 au zénith, et située à l'altitude de 150km environ. L'hypothèse d'une telle couche a été suggérée déjà par les observations de Bauer et Danjon et les miennes sur l'absorption atmosphérique, mesuré en haute montagne.

Dans le vert et dans le rouge les points commencent à descendre brusquement au-dessous de la droite lorsque les premiers rayons solaires ont dépassé 20km d'altitude environ. Ceci paraît prouver que l'absorption par la couche d'ozone, pour les rayons horizontaux, commence à décroître à partir de ce niveau. Les décalages sont plus grands que dans le bleu et correspondent bien aux coefficients d'absorption et à la quantité d'ozone généralement admis.

ASTRONOMIE. — A propos des parallaxes dynamiques des étoiles doubles. Note de M. D. Barbier, présentée par M. Ernest Esclangon.

Dans une Note (') intitulée The reliability of the hypothetical parallaxes, W. S. Finsen a mis en doute les résultats suivants que nous avions indiqués (2) à savoir:

- 1° Théoriquement les formules de parallaxes dynamiques sont erronées.
- 2º Numériquement les résultats sont faux.

<sup>(1)</sup> Monthly Notices, 93, 1932, p. 25.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 193, 1931, p. 709, et Journal des Observateurs, 15, 1932, p. 3.

Nous allons montrer que, bien loin d'infirmer ces résultats, le travail de Finsen les confirme.

Supposons, pour simplifier les notations, la masse du système égale à l'unité. Soient  $\varpi$  la parallaxe vraie,  $\varpi_0$  la parallaxe dynamique,  $\mu$  une fonction des éléments inconnus de l'orbite et x une fonction des données de l'observation. On a

$$\sigma = \mu x,$$
 $\sigma_0 = lx,$ 

où l dans les formules classiques de parallaxes dynamiques est une constante donnée par

$$(1) \qquad \qquad l = \overline{\mu}.$$

Ici Finsen considère deux définitions différentes d'une bonne parallaxe dynamique.

1° Les étoiles étant sélectionnées d'après leurs parallaxes dynamiques, la moyenne de leurs parallaxes vraies doit être égale à leur parallaxe dynamique.

2º Les étoiles étant sélectionnées d'après leurs parallaxes vraies, la moyenne de leurs parallaxes dynamiques doit être égale à leur parallaxe vraie.

Dans le premier cas, Finsen montre que l'on a bien

$$l = \overline{\mu}$$
,

mais l est ici une fonction de x, ce qui est contraire au résultat que donne le calcul des parallaxes dynamiques.

Dans le deuxième cas, Finsen trouve bien que *l* est une constante mais il obtient

$$(2) l = (\overline{\mu^{-1}})^{-1}.$$

Par suite, les parallaxes dynamiques calculées à l'aide de la formule (1) sont incorrectes. Il serait d'ailleurs très facile de calculer l par la formule (2) mais nous avouons ne pas voir l'utilité des parallaxes dynamiques exactes dans l'hypothèse II, alors que Finsen considère que ce sont ces parallaxes dont l'usage doit être le plus fréquent. Voici d'ailleurs ce qu'il écrit à ce sujet. Dans la pratique réelle la sélection se fera souvent d'après un criterium impliquant un groupement d'après les parallaxes vraies et nous aurons à trouver d'après les parallaxes dynamiques ce que sont les parallaxes

vraies. Il semble que si les parallaxes vraies sont déjà connues, il n'est pas utile de les redéterminer à l'aide des parallaxes dynamiques. Supposons au contraire que l'on veuille déterminer, par exemple, la répartition des magnitudes absolues des étoiles d'une certaine classe spectrale, la sélection se fera en réalité à partir des parallaxes dynamiques.

Au point de vue numérique, les parallaxes dynamiques seraient particulièrement intéressantes pour les parallaxes faibles. On pourrait leur apporter une correction déterminée à l'aide des étoiles ayant leur parallaxe trigonométrique connue. Malheureusement cette correction est, relativement, très grande. Soit une parallaxe de 0",00025, la correction est de 0",00400, sans qu'on soit d'ailleurs certain de l'exactitude du chiffre 4.

En résumé nous maintenons que les parallaxes dynamiques données par les formules classiques sont fausses théoriquement et numériquement. Nous ne croyons pas que, par la comparaison avec les parallaxes trigonométriques, on puisse leur apporter des corrections leur laissant une précision suffisante. Nous ne croyons pas davantage qu'en les corrigeant pour leur faire satisfaire l'hypothèse II elles soient d'un usage bien fréquent.

PHYSIQUE. — Produit du phénomène de Merget par la d'Arsonvalisation à ondes courtes. Note (1) de M. H. Bordier, transmise par M. d'Arsonval.

Merget a décrit ainsi le phénomène qu'il a appelé thermodiffusion gazeuse (²): « Quand un corps poreux ou pulvérulent environné d'un gaz quelconque est mis dans des conditions propres à déterminer la vaporisation de son eau d'imbibition, le mouvement de sortie de celle-ci à l'état de vapeur provoque en sens contraire un mouvement de rentrée du gaz ambiant qui afflue par les pores superficiels et s'accumule à l'intérieur sous pression. »

Pour l'étude du phénomène de Merget, j'ai pensé à utiliser la chaleur dégagée dans un bloc poreux par le passage d'ondes électriques à très haute fréquence qui ont l'avantage d'échausser le bloc sans que celui-ci soit exposé à absorber des produits de combustion variés, comme dans le cas où l'échaussement est réalisé par une slamme ou par un feu de charbon de bois, ainsi que l'avait fait Merget. Le bloc qui m'a servi dans ces expériences est constitué par un vase poreux cylindrique rempli de brique sinement concassée et avant 6° de diamètre et 9°, 5 de hauteur. Son poids, à

<sup>(1)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 77, 1873, p. 1468, et 78, 1874, p. 884.

l'état sec, est de 398°; ce bloc est muni d'un tube abducteur plongeant dans la masse poreuse.

Dans mes expériences, le bloc poreux était entouré d'un carton fortement serré et maintenu par un lien; il était placé entre les deux plateauxcondensateurs d'un appareil de Beaudouin donnant 30 millions de périodes par seconde, soit 10<sup>m</sup> de longueur d'onde.

Quand le bloc est préalablement desséché, il ne se dégage aucune bulle de gaz par le tube abducteur, dont l'extrémité plonge dans l'eau; mais si l'on mouille le bloc, un dégagement gazeux ne tarde pas à se manifester sous l'influence de l'échaussement par les ondes courtes. Ainsi, dans une expérience où le bloc a absorbé 15°m³ d'eau tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, les bulles gazeuses ont commencé 12 minutes après l'établissement du courant : la température du bloc était à ce moment-là de 77°,5; le dégagement a duré 34 minutes et s'est arrêté; le thermomètre marquant 73°,5. Dans cette expérience, le volume d'air recueilli a été de 256°m³.

J'ai cherché à voir comment varie le volume d'air ayant thermodiffusé avec le volume d'eau imprégnant les espaces capillaires, en introduisant le liquide par le tube abducteur.

Voici les nombres tronvés dans trois expériences :

Imbibition avec			Dégagement après			Durée . du dégagement.			Volume du gaz recueilli.	
5 cm <sup>8</sup>	d'ea	a <b>u</b>	12 m	inut	es	21 m	inutes		202 <sup>cm³</sup>	
15	>>		. 9*	>>		36	>>		243 » .	
40	))		ウ	))		46	))		292 »	

Ces nombres montrent que le dégagement gazeux et la durée du phénomène vont en augmentant à mesure que l'imbibition s'est faite plus profondément dans les espaces capillaires du bloc.

La thermodiffusion se produit non seulement avec l'eau, mais avec tous les liquides volatils : ce dernier cas avait été peu étudié jusqu'à présent parce que le moyen d'échaussement précédemment employé risquait d'enslammer ces liquides. Avec l'échaussement par les ondes courtes, au contraire, un tel danger n'est pas à craindre.

J'ai étudié le phénomène de Merget en faisant absorber à la masse poreuse différents liquides. Voici les nombres trouvés après introduction de 15 cm² de chacun des liquides:

	Durée du dégagement.					Volume
					- du	gaz recueilli.
Alcool méthylique		. 46 minutes			20 <sup>7</sup> cm <sup>3</sup>	
Neétone	33	>>				222 »
Éther éthylique	40	->>				378 »

Ces nombres semblent indiquer que le volume gazeux dégagé pendant la thermodiffusion est d'autant plus grand que le liquide imprégnant les espaces capillaires est plus volatil; les points d'ébullition de ces trois substances sont en effet respectivement de 66°, 50°, 3 et 35°.

Il doit très probablement s'effectuer pendant le phénomène de Merget des combinaisons chimiques, et, en particulier, des oxydations sous l'influence de l'élévation de température et du champ oscillant de très haute fréquence : c'est une question qui pourrait intéresser les chimistes.

ACOUSTIQUE. — Procédé optique pour la mesure de l'absorption des ondes ultra-sonores par les liquides. Note (¹) de M. P. BIQUARD, présentée par M. Jean Perrin.

Il résulte de travaux récents effectués par R. Lucas et moi-même (²) d'une part, et par P. Debye et F. W. Sears (³) d'autre part, que les propriétés optiques d'un milieu sont modifiées lorsque celui-ci est le siège d'ondes ultra-sonores. En particulier, pour des longueurs d'onde acoustiques suffisamment petites, le milieu se comporte comme un réseau et peut diffracter la lumière.

Je me suis proposé d'étudier expérimentalement comment varie la quantité de lumière ainsi diffractée lorsque l'on modifie l'intensité des ondes ultra-sonores. Dans ce but, j'ai réalisé le montage représenté sur la figure 1. une lampe pointolite, S, éclaire une fente  $f_1$ ; la lentille  $L_1$  donne un faisceau de lumière parallèle qui est diaphragmé par la fente  $f_2$ . La lumière traverse la cuve C contenant le liquide à étudier et est condensée ensuite par la lentille  $L_2$  sur une fente  $f_3$  derrière laquelle est disposée une cellule photo-électrique K. Le courant de la cellule est mesuré par un galvanomètre très sensible  $G_4$ . A la base de la cuve C se trouve un quartz piézoélectrique C0 servant d'émetteur d'ultrasons. Ce quartz est excité par un poste de haute fréquence stabilisé par un cristal de quartz. La fréquence utilisée est  $7,558.10^6$  par seconde. Un thermocouple C1, branché en dérivation sur le quartz, permet de mesurer, grâce à un galvanomètre C2, une force électro-

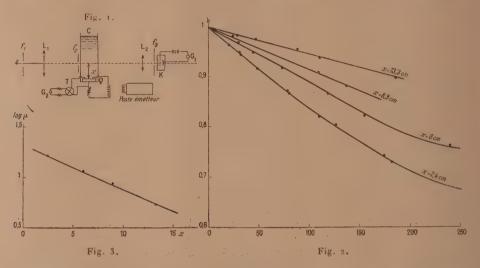
<sup>(1)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

<sup>(2)</sup> R. Lucas et P. Biquard, Comptes rendus, 194, 1932, p. 2132; 195, 1932, p. 464, et J. de Phys. et le Rad., 3, 1932, p. 464,

<sup>(1)</sup> P. DEBYE et F. W. SEARS, Proc. Nat. Acad. Sc., 18, 1932, p. 409.

motrice proportionnelle à la puissance ultra-sonore émise. Enfin la cuve est rendue mobile de façon que le pinceau lumineux puisse traverser le liquide à diverses hauteurs x au-dessus de la surface du quartz. En désignant par l'intensité lumineuse reçue par la cellule et par  $\theta$  la déviation du galvanomètre  $G_1$  correspondante, et par  $I_0$  et  $\theta_0$  les mêmes grandeurs en l'absence d'ultrasons, on peut écrire :  $I/I_0 = \theta/\theta_0 = k$ .

Pour une valeur donnée de la distance x, il suffit ensuite de faire varier la puissance émise par le quartz (mesurée par les élongations à du galvanomètre  $G_2$ ) et de tracer la courbe de k en fonction de à. Les résultats obtenus pour l'éther de pétrole à 20°C. sont représentés sur la figure 2. On y voit



nettement que, pour de petites puissances émises, le rapport  $k = I/I_0$  varie linéairement avec la puissance des ultrasons.

L'existence des ultrasons dans le liquide correspond à une distribution des amplitudes ultra-sonores donnée par

$$a = a_0 e^{-\alpha s} \cos \omega t$$
,

a désignant la valeur courante de l'amplitude,  $\omega$  la pulsation et  $\alpha$  le coefficient d'absorption des ultrasons dans le milieu considéré (en négligeant le déphasage très petit dû à l'absorption).

L'intensité moyenne J du rayonnement ultra-sonore est proportionnelle au carré de a et s'exprime donc par une relation de la forme

$$J = K J_0 e^{-2\alpha x}$$
.

Il résulte de ce qui précède que, pour des valeurs suffisamment faibles de J, nous pouvons écrire:

$$1 - \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}_0} = k_1 \mathbf{J}_0 e^{-2\alpha x} = k_2 \delta e^{-2\alpha x},$$

K,  $k_1$ ,  $k_2$  étant des constantes. Les portions rectilignes des courbes de la figure 2 ont donc pour coefficients augulaires  $\mu = k_2 e^{-2\alpha x}$ . Il en résulte que

 $Log_{i0}\mu = const. - 2\alpha x Log_{i0}e.$ 

Dans la figure 3 sont portées en abscisses les distances x et en ordonnées les valeurs de  $\text{Log}_{10}\mu$ . Les points obtenus se placent en ligne droite, ce qui montre bien le caractère exponentiel de l'absorption. Dans les conditions indiquées plus haut, la valeur de  $\alpha$  pour l'éther de pétrole est voisine de 0,05. Cette valeur est sensiblement supérieure à celle prévue par la formule de Stokes (environ  $7.10^{-3}$ ), ce qui est en accord avec une observation analogue faite sur l'eau par un procédé différent ( $^{4}$ ).

POUVOIR ROTATOIRE. — Action des sels d'aluminium sur les tartrates alcalins. Note (2) de M. Yru-Ki-Heng, présentée par M. Ch. Fabry.

Biot a remarqué que le bitartrate de potassium dissout l'hydrate d'aluminium en se transformant en une substance amorphe. En solution concentrée, cette substance dévie à gauche la lumière polarisée. Mais la rotation diminue au fur et à mesure qu'on étend la solution, et elle finit par passer à droite. Treadwell (3), Grossmann et Læb (4), etc., ont fait des recherches sur les aluminotartrates alcatins et diverses formules ont été proposées, M. Pariselle (3) a fait la même recherche et a admis l'existence d'un émétique. M. Darmois a observé une mutarotation importante en mélangeant du chlorure d'aluminium avec le tartrate de sodium (6). Nous avons repris cette question en employant la méthode des variations continues dont il a été fait beaucoup usage.

<sup>(1)</sup> P. BIQUARD, Comptes rendus, 193, 1931. p. 226.

<sup>(2)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

<sup>(\*)</sup> Zeit. für Anal. Ch., 77, 1906, p. 4.

<sup>(&#</sup>x27;) Zeit. für Physik. Ch., 72, 1910, p. 102

<sup>(5)</sup> Comptes rendus, 185, 1927, p. 130.

<sup>(\*)</sup> Ann. de Physique, 10, 1928, p. 70.

On prépare des solutions de Al<sup>2</sup>(SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup> (concentration moléculaire C/2 et C par rapport à Al<sup>44</sup>) de NaOH(3C), et de tartate de sodium (C); on mélange x/2 cm<sup>3</sup> de sulfate à 20 — x cm<sup>3</sup> de tartrate et l'on ajoute x/2 cm<sup>3</sup> de soude. On construit les courbes  $\alpha_{\gamma} = f(x)$ .

Les rotations ci-dessous se rapportent aux deux concentrations:

Pour utiliser ces résultats, on cherche le point où la courbe  $\alpha_n = f(x)$  s'écarte le plus de celle que donnerait, à la même concentration, TNa² pur (T désigne en abrégé le radical tartrique). Les deux courbes donnent pour ce point x=5. Il est absolument indispensable de mélanger d'abord TNa² à  $\mathrm{Al}^2(\mathrm{SO}^4)^3$  et d'ajouter ensuite NaOH, sinon  $\mathrm{Al}(\mathrm{OH})^3$  précipite; par conséquent la combinaison ne doit pas avoir lieu entre  $\mathrm{Al}(\mathrm{OH})^3$  et  $3\,\mathrm{TNa}^2$ , et le mécanisme de la réaction doit être le suivant :

$$2 \text{ Al}^{+++} + 3 \text{ T}^{--} \rightleftharpoons (\text{T}^3 \text{Al})^{---} + \text{Al}^{+++} \rightleftharpoons (\text{T}^3 \text{Al}) \text{ Al},$$

$$(\text{Al T}^3)^{+--} + 3 \text{ Na}^+ \rightleftharpoons (\text{Al T}^3) \text{ Na}^3.$$

(T<sup>3</sup>Al) Na<sup>3</sup> serait le composé qui se forme ici, et (T<sup>3</sup>Al) Al un autre composé sur lequel nous reviendrons un peu plus loin. Nous supposons l'existence d'un ion complexe où l'ion Al<sup>++-</sup> est dissimulé. En effet, PO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup>H ne peut précipiter l'aluminium dans cette solution.

Si l'on mélange la solution de  $Al^2(SO^4)$  avec celle de  $TNa^2$ , une mutarotation très importante a lieu. On prépare des solutions de  $TNa^2(C)$  et de  $Al^2(SO^4)^3$  (C/2).  $x^{cm^2}$  de  $Al^2(SO^4)^3$  sont mélangés à 20 —  $x^{cm^2}$  de  $TNa^2$ . Le tableau ci-dessous donne les valeurs des rotations finales pour diverses valeurs de x et trois concentrations différentes:

On construit les courbes  $\alpha_y = f(x)$  et l'on trouve que l'écart maximum correspond à x = 8. Donc la combinaison a lieu entre  $2Al^{++-}$  et  $3T^{--}$ . On peut supposer naturellement qu'il s'agit tout simplement de la formation de tartrate d'aluminium :  $T^3Al^2$ . Mais comme le composé obtenu est aussi soluble que  $TNa^2$  ou  $Al^2(SO^4)^3$  et qu'il est moins stable, il est plausible de supposer qu'il est un composé complexe ayant pour for-

mule (T<sup>3</sup>Al) Al, par analogie avec (T<sup>3</sup>Al) Na<sup>3</sup> et (T<sup>3</sup>Fe) Na<sup>3</sup> que nous avons étudiés. En effet, PO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup>H ne peut précipiter que partiellement l'aluminium dans cette solution.

Puisque la réaction est lente, on a pu en étudier la cinétique, et l'on trouve que c'est une réaction monomoléculaire, au moins pour les premiers moments (la réaction est pratiquement terminée en 20 minutes). Mais si une molécule de sulfate se combine avec trois molécules de tartrate, la réaction doit être d'ordre plus élevé. L'idée vient que la réaction se fait en deux temps:

$$3T \rightarrow Al + + \Rightarrow (AlT^3) \rightarrow ,$$

$$(AlT^3) \rightarrow + Al^{+++} \Rightarrow (AlT^3)Al.$$

La première réaction est instantanée mais non complète; les ions complexes sont en petit nombre en comparaison avec les ions Al<sup>+++</sup>, donc la réaction est monomoléculaire.

Pour étudier la stabilité de ce complexe gauche, des solutions de TNa<sup>2</sup> et de Al<sup>2</sup>(SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup> à concentrations moléculaires différentes sont mélangées. Soient p le rapport entre les concentrations moléculaires du sulfate (rapporté à un ion Al(SO<sup>4</sup>)<sup> $\frac{3}{2}$ </sup>) et du tartrate,  $K_c$  la constante d'équilibre de la réaction

$$_{2}$$
Al  $=$  +  $_{3}$ T  $\Rightarrow$  (Al T $_{3}$ ) Al.

On trouve

$$p \cdots \frac{1}{2} \qquad \frac{1}{3} \qquad \frac{1}{3} \qquad 2$$
 $K_c \times 10^4 \cdots 1, 6 \qquad 3, 2 \qquad 3, 6 \qquad 2, 2$ 

K<sub>c</sub> varie avec les différentes valeurs de p et passe par un maximum. Ceci s'explique en tenant compte des coefficients d'activité des ions Al<sup>++-</sup> et des ions T<sup>--</sup>. En effet, on doit écrire la constante d'équilibre sous la forme

$$\mathbf{K} = \frac{[\mathbf{A}^{1+++}]^2 [\mathbf{T}^{-+}]^3}{[\mathsf{complexe}]} f_{++}^2 f_{-+}^3 = \mathbf{K}_r f_{-+}^2 f_{-+}^3,$$

où  $K_c$  est la constante d'équilibre sous la forme classique. On a donc  $K_c = K/f_+^2 + f_-^3$ . La concentration des ions  $T_-$  est la même dans différentes solutions,  $f_-$  doit l'être aussi. Le coefficient d'activité  $f_+$  de  $Al_-$  n'est pas constant, puisque la concentration moléculaire de sulfate varie de 1/4 à 1. Quand la concentration d'un ion croît à partir de zéro, le coefficient d'activité f décroît à partir de l'unité et passe par un minimum, il n'est donc pas surprenant que la constante  $K_c$  passe par un maximum.

MAGNÉTOCHIMIE. — Sur la susceptibilté magnétique des ferrosiliciums riches en silicium. Note de M. Ch. Bedel, présentée par M. A. Béhal.

Nous nous sommes proposé de déterminer la susceptibilité magnétique des ferrosiliciums riches en silicium, ce qui ne paraît pas avoir encore été effectué jusqu'ici.

Nous avons utilisé pour cette étude la balance magnétique de Curie et Chéneveau. Nous avons pu examiner des alliages à partir de 34 pour 100 de silicium à condition de nous servir successivement de deux couples de torsion : le premier constitué par un fil de platine de 0<sup>mm</sup>, 2 de section et de 30<sup>cm</sup> de longueur, que nous avons employé depuis les alliages les plus riches jusqu'à ceux titrant 65 pour 100 de silicium; le second par un fil de laiton de même longueur et de 0<sup>mm</sup>, 4 de diamètre qui nous a servi pour les autres.

Comme substances étalon nous avons pris l'eau en adoptant pour coefficient d'aimantation spécifique — 0,720.10 ° puis le pyrophosphate de manganèse en prenant pour ce dernier corps le coefficient + 102,24.10 ° .

Nous avons mis en expérience des ferrosiliciums que nous avions préparé par fusion au moyen de fer pur ne contenant que 0,03 pour 100 de carbone et de ferrosilicium titrant 1,38 pour 100 de fer. Nous avons examiné en outre un silicium à 99,86 pour 100 ne renfermant que 0,1 pour 100 de fer.

Pour amener ces produits à un état de division convenable (tamis nº 30) nous les avions concassés en ayant soin de les soustraire au contact du fer ou de la silice.

Les susceptibilités magnétiques rapportées à l'unité de masse ont été les suivantes :

Si pour 100.	χ.10-6.	· Si	pour 100.	χ.10-6.
34,64	+163,70		56,86	10,80
46,53	4,63		65,48	1,63
49,18	13,07		77,69	-1,44
49,80	112,28		89,60	1,35
53,46	3,63		98,59	*1,11
54,40	1,05		99,86	0,044

Tous ces alliages, même celui titrant 99,86 pour 100, qui ne renferme pourtant que 0,1 pour 100 de fer, sont donc paramagnétiques alors qu'on sait, grâce aux travaux de M. Pascal (†), que le silicium rigoureusement pur doit être diamagnétique.

On remarque d'autre part que pour une teneur voisine de celle du composé Si<sup>2</sup>Fe il se produit une forte augmentation de la susceptibilité.

Cette grande différence peut être due à des conditions particulières de refroidissement du produit fondu. Le traitement thermique, en effet, a une influence marquée sur cette valeur du moins pour les alliages voisins de cette composition. C'est ainsi qu'en amenant le ferrosilicium à 49,18 pour 100 une deuxième fois à fusion, nous avons obtenu un produit dont la susceptibilité n'était plus que de 2,20.10<sup>-6</sup>.

Ce même échantillon, maintenu plusieurs fois à 975° dans l'hydrogène puis trempé entre chaque chauffe, a fourni les valeurs croissantes suivantes:

Temps d	le chai	1 f.	fε																	χ.106.
5 h	eures																			6,22
10	>>	,			,											,				8,84
. 15.	<b>»</b>	ı				í												b	4,	11,18
20	n/						•,	4					ı		h			.*		90,95
47	>>	•																	٠,	115,89
56	))									,										120,20

l n refroidissement lent, au contraire, ne fait pas varier la susceptibilité magnétique : ainsi ce ferrosilicium, chauffé à 975° puis refroidi jusqu'à 625° en 2 heures 30, a donné le même résultat qu'avant traitement. La trempe à 625° agit de même.

Pour des ferrosiliciums, dont la teneur est supérieure à 56,80 pour 100, nous avons trouvé que le recuit à 975° suivi de trempe produit, au contraire, une diminution de la susceptibilité.

Nous avons déterminé alors la susceptibilité magnétique de ferrosiliciums dont la composition était comprise entre 46,53 et 89,60 pour 100 de silicium après les avoir recuits à 975° puis trempés jusqu'à ce que la valeur pour chacun d'eux reste sensiblement constante.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

<sup>(1)</sup> PASCAL, Comptes rendus, 175, 1922. p. 814.

Si pour 100.	Temps	de chausse.	· χ.106.
46,53	48		22,64
49,18	56	» ( '. '	120,20
49,80	10	» · ·	.134,07
53,46	, , 24		7,83
54,40	16	* »	
56,86	. '' 16	» · ·	2,38
65,48	8	· » · · · ,	, ,
77,69		» · · · ·	0,55
89,60	8	))	0,43

On constate donc encore un maximum de la susceptibilité magnétique pour un alliage de composition voisine de 50 pour 100 en silicium, ce qui est en accord avec l'existence du siliciure Si<sup>2</sup>Fe, admise par M. Lebeau (¹), et que M. Phragmen (²) a pu mettre aussi en évidence au moyen des spectres des rayons X.

RADIOACTIVITÉ. — Sur l'existence d'un acétylacétonate de polonium. Note (3) de M. Servigne, présentée par M. G. Urbain.

L'hydroxyde de polonium, évaporé à sec ou déposé par centrifugation de son hydrosol neutre et mis au contact d'une goutte d'acétylacétone pure, se dissout rapidement dans ce réactif, dans une proportion supérieure à 90 pour 100.

Il a paru intéressant de préciser la nature de cette nouvelle combinaison, de la comparer en particulier aux acétylacétonates complexes des autres métaux.

1° Solubilité de la combinaison étudiée dans les solvants organiques. — L'acétylacétone poloniée est évaporée à sec au bain-marie et le résidu repris par le chloroforme chaud.

Après un premier épuisement par contact du solvant pendant quelques minutes, on a dissous 81 pour 100 du polonium déposé; après un deuxième épuisement, 86,5 pour 100; après un troisième épuisement, 92 pour 100.

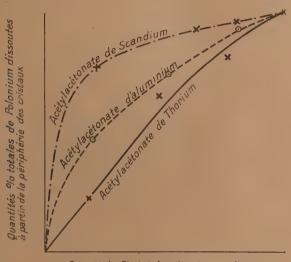
Le benzène, l'alcool, l'acétone et l'acétylacétone donnent des résultats analogues.

<sup>(1)</sup> LEBRAU, Ann. de Phys. et Chim., 7e série, 16, 1899, p. 457.

<sup>(2)</sup> Phragmen, Järn Kontorets Annaler, 1923, p. 121.

<sup>(3)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

Après quelques filtrations successives de ces solutions à travers un filtre à analyse, on ne retrouve dans les mailles de celui-ci qu'une assez faible partie du polonium total (20 pour 100 dans le cas de la solution chloroformique après 3 filtrations). La majeure partie du polonium en solution ne se trouve donc pas à l'état colloïdal; par suite, dans les épuisements pré-



Quantités % totales de cristaux dissoutes

cédents, le passage du composé polonié dans la phase liquide paraît être une véritable dissolution.

Enfin, une lame d'argent tournant pendant 4 heures dans la solution chloroformique du composé ne recueille que 9 pour 100 du polonium total. Le composé étudié ne paraît donc pas être sensiblement ionisé dans ce solvant.

2. Essais d'isomorphisme (Guillor, Journal de Chimie Physique, 1930). — Pour l'étude des valences de l'élément polonium dans ce composé, j'ai eu recours à des essais d'isomorphisme avec les acétylacétonates connus.

Les métaux entraîneurs choisis ont été: le thorium (valence 4), l'aluminium et le scandium (valence 3). La préparation des composés cristallisés correspondants a été faite à partir des hydroxydes, auxquels on a d'abord incorporé du polonium. Après purification par cristallisations successives, les différents acétylacétonates ont été finalement obtenus en assez gros cristaux par évaporation lente de leur solution chloroformique ou alcoo-

lique. Ils ont été alors étudiés par la méthode de dissolution fractionnée (') au point de vue de la répartition du polonium dans leur masse. Les résultats obtenus sont les suivants :

Les répartitions, en polonium dans les cristaux d'acétylacétonate de thorium et dans ceux d'acétylacétonate d'aluminium, sont très comparables, et ne permettent pas de conclure nettement en faveur d'un des deux entraîneurs.

En vue de préciser ce dernier point, j'ai donc effectué une cristallisation fractionnée sur le mélange des trois complexes : acétylacétonates de thorium, d'aluminium et de polonium.

Après trois tours de cristallisation opérés dans trois cristallisoirs, en utilisant la différence de solubilité de ces corps dans le benzène chaud et froid, on sépare très aisément l'acétylacétonate de thorium plus soluble qui vient se concentrer en tête, de celui d'aluminium moins soluble qu'on retrouve en queue.

Résultats de l'analyse de ces deux portions :

	Tête.	Queue.
Thorium (en ThO2)	o <sup>g</sup> ,2630	traces
Polonium (en divisions/seconde à l'électroscope)	33	3,5
Aluminium (en Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> )	traces	08,2505

Le polonium se concentre donc nettement en tête avec le thorium.

Les résultats précédents établissent l'existence d'un acétylacétonate de polonium, complexe analogue à l'acétylacétonate de thorium, où le radio-élément semble avoir la valence 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la précipitation périodique de l'iodure mercurique.

Note de M<sup>He</sup> Suzanne Veil, présentée par M. G. Urbain.

La précipitation de l'iodure mercurique au sein de la gélatine à partir de chlorure mercurique et d'iodure de potassium, manifeste éventuellement un caractère de périodicité. Cependant deux facteurs viennent compliquer les phénomènes : d'une part, la solubilité du précipité formé dans chacun des réactifs intéressés et, d'autre part, sa propriété de comporter deux variétés allotropiques, respectivement jaune et rouge.

<sup>(1)</sup> Loc. cit.

La présente étude a eu pour objet l'examen des diverses circonstances de la réaction.

I. Attaque mutuelle des réactifs par auréoles de diffusion. — Lorsque, sur une couche de simple gélatine, on dépose, au voisinage l'une de l'autre, une goutte de chlorure mercurique et une goutte d'iodure de potassium, les deux réactifs s'attaquent bientôt par auréoles de diffusion, et la frontière commune des auréoles se marque par un dépôt d'iodure mercurique. Le dépôt, d'abord jaune, vire ensuite au rouge, pour emprunter finalement la forme d'une sorte d'accent circonslexe, qui comprendrait dans sa concavité la goutte primitive de chlorure mercurique. Aux extrémités des deux branches de l'accent, le précipité est susceptible de s'étaler selon deux aires plus ou moins étendues, et dans lesquelles, au microscope, on discerne des stries pouvant donner l'illusion de nervures. On peut prévoir que la périodicité, mise ainsi en évidence, doit se confirmer par des expériences d'attaque directe, consistant à déposer une goutte de l'un des réactifs sur une couche de gélatine imprégnée de l'autre. Selon les indications de la figure d'attaque qui vient d'être décrite, il sera avantageux de choisir l'iodure de potassium pour réactif-goutte, tandis que le chlorure mercurique imprégnera la gélatine.

II. Apposition d'une goutte d'iodure de potassium sur de la gélatine imprégnée de chlorure mercurique. — Avec ce mode opératoire, et ainsi que l'a signalé kisch (¹), on constate à un moment donné l'apparition d'une mince zone circulaire de précipité, ceignant à une certaine distance la goutte primitive d'iodure de potassium. La solubilité de l'iodure mercurique dans l'iodure de potassium, à l'état d'iodomercurate complexe, interdit en effet au précipité la proximité immédiate de la goutte. Le monoanneau d'abord jaune, puis rouge et qui, au cours des processus de diffusion, augmente progressivement de diamètre et de largeur, évoque dans une certaine mesure l'anneau de Saturne. En outre il convient de, signaler que dans des conditions expérimentales convenables, et conformément aux résultats de l'attaque par auréoles, ce monoanneau, devenu rouge a été trouvé présenter une structure striéée.

La figure reproduit la microphotographie d'un petit arc d'un monoanneau rouge strié, dont la largeur effective est de l'ordre du millimètre. On remarque l'accroissement des écarts mutuels et des largeurs des stries avec la distance à la goutte, progression précisément conforme à celle que

<sup>(1)</sup> Koll. Z., 49, 1929, p. 433.

manifestent certaines précipitations périodiques connues, et notamment la précipitation de Liesegang.

Les stries d'iodure mercurique, que le microscope révèle constituées de



Précipitation périodique de l'iodure mercurique en anneau de Saturne.

Microphotographie d'un petit arc.

cristaux individuels d'autant plus gros qu'ils deviennent plus lointains, ne sont observables que dans des limites expérimentales relativement restreintes. Lorsque ces stries deviennent assez larges pour se toucher, le monoanneau n'offre plus qu'un aspect compact.

CHIMIE PHYSIQUE. — Contribution à l'étude de l'équilibre cyanure-cyanamide.
Note (') de MM. A. Perret et R. Perrot, présentée par M. G. Urbain.

Dans une précédente Note (²) nous avons montré que la cyanamide de lithium provenait d'une dégradation spontanée du cyanure sous l'action de la température. Le bien-fondé de cette interprétation a été établi rigoureusement par l'étude détaillée (³) de l'évolution du cyanure de lithium pur. En absence de fer, ce cyanure reste inaltéré jusqu'à 600° tandis qu'en sa présence à la teneur de 10 pour 100 il est intégralement transformé en cyanamide à 500° déjà. D'après les données bibliographiques concernant les cyanures de calcium et de baryum, l'apparition de cyanamide aux

<sup>(1)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 194, 1932, p. 95.

<sup>(3)</sup> Helv. Chim. Acta, 15, 1932, p. 1165.

dépens de cyanure apparaît comme une propriété spécifique des éléments alcalino-terreux.

Nous nous sommes proposé l'étude de l'effet du fer sur les mélanges de chlorures de lithium ou alcalino-terreux anhydres avec le cyanure de sodium. La réaction attendue ici est la réciproque de celle proposée par Landis (') pour la fabrication industrielle des cyanures à partir de la cyanamide. Elle présente d'une part l'intérêt théorique de signaler l'existence d'une réaction d'échange d'anions entre les composants du mélange et d'autre part de préciser les domaines de coexistence des configurations cyanure et cyanamide.

Chlorure de lithium. — A la température de 570°, le mélange de 1<sup>mol</sup> LiCl + 1<sup>mol</sup> Na CN en présence de 35 pour 100 de fer en poudre présente en fonction du temps les teneurs en cyanamide suivantes :

Durée de chauffage	5 heures	13h.30m.	20 heures	30 heures
Li <sup>2</sup> CN <sup>2</sup> (pour 100),	0,55	5,35	[ 1 8, I. 1 1 1	8,4

En l'absence de fer, la réaction ne s'accomplit pas.

Chlorure de calcium. — A la même température, le mélange de 1<sup>mol</sup> CaCl<sup>2</sup> avec 2<sup>mol</sup> NaCN en présence de 16 pour 100 de fer donne les résultats suivants:

Durée de chauffage	2 heures	6 heures	18 heures	48 heures
CaCN <sup>2</sup> (pour 100)	19,7	19,5	19,8	19,6

Cette réaction commence entre 420 et 440° et se produit déjà en l'absence de fer, mais avec des rendements plus faibles.

Chlorure de baryum. — Dans ces mêmes conditions, en présence de 15 pour 100 de fer, on obtient:

Durée de chauffage	2 heures .	18 heures	39 heurés
Ba CN2 (pour 100)	5,2	14,6	11,5

En l'absence de fer on ne constate pas de cyanamide.

Le chlorure de strontium se comporte d'une façon identique en donnant en 7 heures 10,9 pour 100 SrCN<sup>2</sup> en présence de 10 pour 100 de fer.

Chlorure de magnésium. — En aucun cas nous n'avons constaté l'apparition de cyanamide. Entre 400° et 560°, la seule réaction observée a été la formation de nitrure de magnésium accompagnée de dégagement d'azote

<sup>(1)</sup> Brevet U. S. A. 1359257 (1920).

et de formation de carbone. Le rendement ne dépasse cependant jamais 10 pour 100.

Chlorure de glucinium. — L'évolution du mélange de ce chlorure avec le cyanure de sodium est très semblable à celle du cas précédent mais on constate en présence de fer un dégagement plus régulier d'azote à partir de 470°. Le cyanamide est également insaisissable et l'on n'obtient que le nitrure accompagné de carbone (¹).

Chlorure de zinc. — Maintenu 15 heures à 550°, le mélange de 1<sup>mol</sup> Zn Cl² et 2<sup>mol</sup> Na CN additionné de 10 pour 100 de fer est exempt de cyanamide, mais est le siège d'une sublimation de zinc et de cyanure de zinc accompagnée de dégagement d'azote. Par contre après 2 heures de chauffage on observe des traces de cyanamide mais sa teneur atteint 19,6 pour 100 au bout de 4 heures pour décroître par la suite. L'évolution de ce système s'explique par l'instabilité des deux composés de zinc, carbone et azote, prenant part à la réaction. Le cyanure de zinc pur chauffé en présence de fer présente l'évolution suivante :

[ Mélange	: 0,5g.Zn	$(CN^2) + 0.3$	g.Fe].

Température	450°.	545°.	570°:	600°.
Durée de réaction	3 heures	19 heures	23 heures	5 heures
Volume de gaz libéré, en cm <sup>3</sup>	2,4	6,1	16,1	21,5

Le gaz ne consiste qu'en azote pur. L'intérieur du tube de réaction est recouvert d'un sublimé de  $Zn(CN)^2$  mélangé de zinc. D'autre part, un échantillon de cyanamide de zinc à 95 pour 100, chauffé en présence de 10 pour 100 de fer à 600° pendant 18 heures, est transformé en Zn, carbone et azote à raison de 50 pour 100. De nombreux essais ont démontré que le passage de cyanure pur à la cyanamide est intimement lié à la présence de catalyseur, car le cyanure préparé par action de  $(CN)^2$  sur de la limaille de Zn ne nous a jamais fourni de cyanamide.

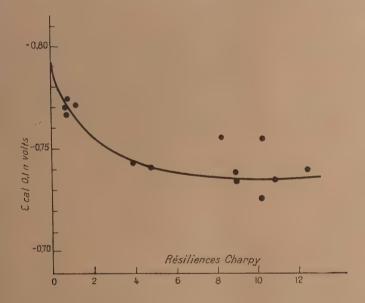
Chlorure de cadmium. — Qualitativement le mélange de ce chlorure avec le cyanure de sodium en présence de fer subit une transformation identique à celle du cas précédent. Cependant la cyanamide a une persistance plus grande car, après chauffage de 20 heures à 550°, sa teneur atteint encore 2 pour 100. L'effet du fer sur la formation de cette dernière se manifeste très nettement dans son action sur le cyanure. A l'état pur, un chauffage

<sup>(1)</sup> Le chlorure d'aluminium a présenté un comportement analogue.

à 580° ne le transforme qu'en Cd, carbone et azote, alors qu'en présence de fer on atteint en outre jusqu'à 19,4 pour 100 CdCN<sup>2</sup>. Soumise longtemps à cette température, la cyanamide disparaît progressivement en se décomposant comme le cyanure.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la corrosion des soudures d'acier doux. Note (1) de M. Francis Meunier, présentée par M. Léon Guillet.

Les soudures autogènes en acier doux se révèlent souvent plus sensibles aux actions corrosives que les parties métalliques qu'elles assemblent. Nous avons soumis (2) à un essai de corrosion des assemblages soudés à l'arc électrique, à l'aide d'électrodes nues ou enrobées, permettant d'obtenir des



dépôts dont les qualités mécaniques sont très différentes. Chaque assemblage est constitué par une tôle d'acier Thomas soudée à une tôle Siemens-Martin. Par la méthode des immersions et des émersions successives, les échantillons ont été plongés toutes les trois minutes dans une solution de 3 pour 100 de NaCl. L'essai a duré environ un an. Il a été enregistré

<sup>(1)</sup> Séance du 9 janvier 1933.

<sup>(2)</sup> Avec la collaboration de M. Colinet.

179.112 mouvements des plaques. On a compensé l'évaporation et éliminé périodiquement la rouille déposée dans les récipients.

Les résultats permettent de grouper les échantillons en trois catégories. Ceux de la première présentent une corrosion profonde de la soudure par rapport à la tôle voisine. Dans la seconde, la corrosion est localisée à quelques piqures qui existaient déjà visiblement dans le métal déposé, mais qui se sont accentuées. Dans le dernier groupe enfin, on ne distingue pas de différence entre la soudure et les tôles adjacentes. Elles ont subi la corrosion de manière identique.

Ces constatations nous ont porté à croire que la sensibilité à la corrosion des soudures variait comme certaines de leurs propriétés mécaniques. Nous avons recherché s'il n'existait pas une relation entre la résilience et le potentiel électrolytique. La résilience Charpy a été déterminée sur barreaux soudés (10 × 10 mm) entaillés dans la soudure. Le potentiel électrolytique de la soudure a été mesuré en solution de KCl 0,1n, par rapport à l'électrode au calomel à même concentration. Le potentiel d'équilibre a été déterminé en relevant la courbe potentiel-temps. Nous avons obtenu les résultats suivants qui confirment les essais de corrosion (voir la figure):

Nos	Potentiels à 18° volts.	Résiliences kgm/cm².	Nos'	Potentiels à 18° volts.	Résiliences kgm/cm².
1	-0,7742	0,8	8	~ 0,7257	10,2
	— o,7676	0,8	9	o,7413	12,5
3	-0,7707	1,2	10	— 0,7554	10,2
4		4,8	11	-0,7377	9,0
5		8,3		-0,7441	4,0
6		10,9	13	o,7356	9,0
7	0,7700	0,8			

Nous croyons pouvoir interpréter ces résultats de la manière suivante. Le métal de l'électrode en fondant goutte à goutte s'oxyde superficiellement. L'oxyde ferreux se dissout dans le métal fondu. On sait que la solubilité de l'oxygène dans le fer à l'état solide est très faible (0,03 pour 100)(1). Il y aura donc, au refroidissement, tendance à la saturation du grain en oxyde dissous. Il y aura même souvent une précipitation intercristalline de FeO en excès.

La soudure faite à l'aide d'électrodes non protégées (fil nu) est particulièrement exposée à l'oxydation. L'électrode de qualité réalise la protection

<sup>(1)</sup> Benedicks et Lorquist, Z. Vereins. Deutsch. Ing., 71, 1927, p. 1577.

du métal et sa désoxydation ultérieure. Les piqures observées dans certaines soudures sont dues à des bulles de gaz emprisonnées pendant la solidification. Elles proviennent d'un dégagement d'oxygène ou d'azote, ou plus vraisemblablement de l'oxyde de carbone issu de la réaction entre le carbone et l'oxyde ferreux dissous.

Les ànalyses des dépôts ainsi étudiés sont comparables quant aux éléments habituellement dosés. La richesse en oxygène dissous au contraire pouvait y être assez variable. C'est ce qu'a confirmé le dosage des gaz contenus dans des soudures faites avec des électrodes de même type (1).

Résiliences	Gaz dissous pour 100.						
Charpy.	Oxygène.		Azote.				
1 à 2	0,203(*)		0,0711				
18 à 9 /	0,117 à 0,139		0,0245				
11 à 13	0,067 à 0,070		about				

(\*) Résultat correspondant à la solubilité de l'oxygène dans le fer à sa température de fusion (0,21 pour 100 à 1535°) (2).

Il apparaît donc bien que la sensibilité à la corrosion est commandée par la richesse en oxygène dissous, ainsi que la fragilité. Dans le cas des soudures d'acier doux (carbone sensiblement constant) la fragilité provient manifestement de l'oxyde ferreux dissous dans le grain ou précipité entre les grains. La corrosion par éléments locaux s'applique directement aux soudures oxydées, tandis que les soudures saines ont un potentiel normal. La corrosion à l'endroit des pigûres peut s'expliquer par l'effet de cavité seul (accès difficile à l'aération des solutions) mais aussi, par la richesse probablement plus grande en oxyde dissous, du métal à l'endroit où s'est formée la piqure, avec formation d'un couple local dans la soudure ellemême.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la carburation dans les moteurs à explosion. Note de M. Charles Baron, présentée par M. Léon Guillet.

Les carburateurs employés actuellement pour l'alimentation des moteurs a explosion ont un fonctionnement assez complexe qui ne produit pas la simple volatilisation de l'essence dans l'air, mais introduit également dans

<sup>(1)</sup> Ces analyses ont été effectuées par M. Kleinefenn.

<sup>(\*)</sup> M. Herry et Gaines, Tech. Publ. 88; Trans. A. J. M. W. E., 9, 1928, p. 78. C. R., 1933, 1° Semestre. (T. 196. N° 4.)

cet air des vésicules d'essence liquide; l'air carburé est donc constitué par un mélange tonnant dans lequel sont incorporées des particules liquides de carburant. Leur existence provoque évidemment un ralentissement dans l'explosion et ce ralentissement est, jusqu'à une certaine limite, favorable au rendement par un phénomène analogue à celui qui a fait le succès des poudres B; dans le cas qui nous occupe, il y a non seulement progressivité dans la combustion, mais, contrairement à ce qui se passe avec les poudres B, dispersion dans tout le volume des centres d'émission constitués par les particules.

La formation de ces particules dépend sans aucun doute de la viscosité du carburant et l'on ne peut guère expliquer que par la réduction de leur quantité les résultats de l'expérience suivante :

Si l'on ajoute à une essence légère de tourisme 5 pour 100 d'alcool butylique, dont la chaleur de combustion est de 8800 calories, on constate au banc d'essai une diminution de rendement du moteur de 6 à 7 pour 100 qui n'est aucunement en rapport avec la très petite variation de chaleur de combustion du mélange obtenu.

Le fonctionnement des particules considérées sera d'autant plus net qu'elles contiendront un corps dont le point d'ébullition sera notablement supérieur à celui de l'essence, car l'émission de gaz pour chaque particule sera ralentie jusqu'à ce que l'élévation de température provoque la vaporisation totale du carburant : l'expérience suivante paraît justifier ces considérations.

Si l'on ajoute à la même essence légère 5 pour 100 d'huile de vaseline de 0,885 de densité provenant d'hydrocarbures saturés  $(C^nH^{2n}+2)$  à point d'ébullition de 350°, on obtient une augmentation de rendement de 3 pour 100 qui persiste jusqu'au taux de 7,5 pour 100 et s'annule pour un taux de 10 pour 100.

Cette dernière expérience vient en tout cas à l'appui de ce que nous avons préconisé. Le fait de mélanger à l'essence un faible pourcentage d'huile additionnée d'un décalaminant comme le camphre, ou mieux son isomère liquide, la fenchone, en dehors des avantages présentés pour la conservation des cylindres du moteur, ne nuit en rien à la carburation et améliore légèrement le rendement.

CHIMIE ORGANIQUE. — La réaction du chlorure de thionyle sur le phénol. Note de MM. P. Carré et D. Libermann, présentée par M. G. Urbain.

La réaction du chlorure de thionyle sur le phénol fut d'abord étudiée par Carius (¹) qui ne réussit pas à isoler de composé défini. Plus tard, Tassinari (²), puis Voswinkel (³), obtinrent par cette réaction plusieurs produits dont un seul a été identifié, le sulfure de p.p'-dioxydiphényle (C°H°OH)²S. Voswinkel explique la formation de ce sulfure par une dissociation préalable du chlorure de thionyle, avec production de chlorure de soufre, SCl², qui réagirait ensuite sur le phénol. Cette interprétation est assez peu vraisemblable, car la dissociation du chlorure de thionyle ne commence que vers 150°, et la réaction du chlorure de thionyle sur le phénol se produit dès la température ordinaire:

Nous avons réussi à démontrer que la réaction du chlorure de thionyle sur le phénol fournit d'abord du chlorure de trioxytriphénylsulfonium, suivant l'équation (A)

(1) 
$$3C^6H^5OH + 2SOCl^2 = (C^6H^4OH)^3SCI + SO^2 + 3HCI,$$

et que le sulfure de p. p'-dioxydiphényle provient de la décomposition de ce chlorure selon l'équation (B)

$$(C^{6}H^{6}OH)(SCI) = (C^{6}H^{6}OH)^{2}S + C^{6}H^{6}(OH)(CI),$$

Si l'on fait réagir, à la température ordinaire, des proportions équimoléculaires de phénol et de chlorure de thionyle, ou mieux 3 molécules de phénol et 2 molécules de chlorure de thionyle, jusqu'à cessation du dégagement gazeux, on peut isoler, par lavage à l'éther anhydre, une substance insoluble dans l'éther, extrêmement hygroscopique, se liquéfiant presque immédiatement à l'air et qui a été caractérisée par son-dérivé tribenzoylé. Si l'on traite la solution de cette substance dans la pyridine par le chlorure de benzoyle, on obtient un dérivé tribenzoylé qui a été isolé à l'état de chloroplatinate fusible à 165-168°; ce chloroplatinate est identique avec le chloroplatinate du chlorure de tribenzoyltrioxytriphénylsulfonium [(CºH°CO.O.C°H\*)°SCl]²PtCl\*, obtenu par Smiles et Le Rossignol (¹), au moyen du produit de condensation du sulfoxyde de p.p'-dioxydiphényle (C°H°OH)²SO, avec le phénol. Si l'on traite par le chlorure de benzoyle la solution de la même substance dans la soude, on obtient le

<sup>(1)</sup> CARIUS, Ann. Chem., 111, 1859, p. 93.

<sup>(2)</sup> TASSINARI, Gazz. Chim. Ital., 20, 1890, p. 362.

<sup>: 1</sup> Voswinkel, Pharm. Zeits., 40, 1895, p. 241.

<sup>(</sup>i) Smiles et Le Rossignol, J. Chem. Soc., 89, 1906, p. 697, 705.

dérivé tribenzoylé de l'hydrate de trioxytriphénylsulfonium

$$(C^{6}H^{5}CO.O.C^{6}H^{4})^{3}S.OH + H^{2}O,$$

qui cristallise en tables fusibles à 35°, et qui cristallise anhydre dans l'éther de pétrole en petits cristaux fusibles à 128°.

Le chlorure de trioxytriphenylsulfonium se forme très probablement par le mécanisme suivant :

Le chlorure de thionyle reagirait d'abord avec le phénol pour former un chlorure d'acide sulfinique, qui se transposerait dans la forme quinonique, avec perte d'acide chlorhydrique, selon (1):

(1) 
$$C^6H^5OH + SOCl^2 = HCl + OH.C^6H^4.SOCl \rightarrow HCl + O = C^6H^4 = S = O$$
,

ce dérivé quinonique étant ensuite condense avec le phénol, par l'action du chlorure de thionyle, pour conduire au chlorure de trioxytriphénylsulfonium selon les équations (2)

$$\begin{cases} O = C^6 H^4 = S = O + 2 C^6 H^5 OH + SO Cl^2 \\ = O = C^6 H^5 = S (C^6 H^4 OH)^2 + SO^2 + 2 HCl, \\ O = C^6 H^4 = S (C^6 H^4 OH)^2 + HCl = (C^6 H^4 OH)^3 SCl. \end{cases}$$

La résultante des équations (1) et (2) correspond bien à l'équation (A).

Ce mécanisme est confirmé par les faits suivants: Le dégagement de gaz sulfureux n'apparaît qu'un certain temps après que le dégagement de l'acide chlorhydrique a commencé. La quantité de gaz dégagée se rapproche de celle exigée par l'équation A, même lorsque la réaction est effectuée avec des proportions équimoléculaires de phénol et de chlorure de thionyle. Si l'on fait bouillir avec l'eau le produit en cours de réaction, on trouve une quantité notable d'acide sulfurique qui provient vraisemblablement de l'oxydation du gaz sulfureux par le composé quinonique.

Lorsqu'on soumet à la distillation dans le vide le produit de la réaction du chlorure de thionyle sur le phénol, il distille un mélange de chlorophénols ortho et para dans lequel domine l'isomère para; il reste du sulfure de p. p'-dioxydiphényle, fusible à 1480 après purification. La présence d'une petite quantité d'o-chlorophénol, à côté du p-chlorophénol, indique que la réaction (1), qui se produit en majeure partie en para, a lieu aussi en ortho.

La réaction du chlorure de thionyle sur le phénol est différente lorsqu'elle est effectuée en présence de pyridine. On sait (¹) que la réaction de 1<sup>mot</sup> de chlorure de thionyle sur 2<sup>mot</sup> de phénol, en présence de 2<sup>mot</sup> de pyridine, fournit le sulfite neutre de phényle. L'un de nous a déjà indiqué (²) comme très probable la présence du chlorosulfite de phényle parmi les produits de la réaction de 1<sup>mot</sup> de chlorure de thionyle sur 1<sup>mot</sup> de phénol, en

<sup>(1)</sup> RICHTER, D. ch. G., 49, 1916, p. 2339.

<sup>(2)</sup> P. CARRE, Comptes rendus, 194, 1932, p. 1835.

présence de 1<sup>mol</sup> de pyridine. Ce mode de formation du chlorosulfite de phényle a été confirmé de la manière suivante : Si l'on effectue la réaction de proportions équimoléculaires de phénol, de chlorure de thionyle et de pyridine, dans l'éther anhydre, et si l'on fait ensuite passer un courant de gaz chlorhydrique sec afin d'assurer la précipitation totale de la pyridine à l'état de chlorhydrate, on peut, par rectification dans le vide, isoler un peu de chlorosulfite de phényle, à côté d'une assez grande proportion de sulfite neutre de phényle.

Comme l'ont indiqué Battegay et Denivelle (¹), le chlorosulfite de phényle peut être distillé dans le vide sans décomposition, mais il se décompose facilement par la chaleur quand il conserve une trace de pyridine, ce qui était le cas du produit antérieurement préparé par nous (²). Nous avions cru être les premiers à obtenir le chlorosulfite de phényle; MM. Battegay et Denivelle (¹) avaient déjà préparé ce composé par une méthode différente de la nôtre ; leur antériorité nous avait échappé en raison du nom de chlorosulfinate donné par eux à un composé de la forme Ar.O.SOCl.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action de l'oxychlorure de phosphore sur quelques aldéhydes. Note de M. M. BACKES, présentée par M. G. Urbain.

L'action de l'oxychlorure de phosphore varie suivant le nombre de substitutions réalisées sur l'atome de carbone en a de l'aldéhyde. Si ce carbone est encore porteur d'hydrogène, l'oxychlorure se comporte comme un fort agent d'aldolisation. Si ce carbone est entièrement substitué, l'oxychlorure agit comme chlorurant. Les réactions ont été examinées pour le propanal, le n-butanal, l'isobutanal, l'heptanal, l'aldéhyde benzoïque et l'éthanal.

1. Action de l'oxychlorure de phosphore sur le propanal. — On obtient une huile mobile qui donne par distillation dans le vide deux fractions principales:

La première passe de 80 à 90° sous 22<sup>mm</sup> : c'est l'aldol du propanal (méthyl-2-pentanol-3-al-1). L'autre passe de 150 à 160° sous 17<sup>mm</sup> : c'est le dimère de cet aldol. La quantité d'aldol dimérisé augmente avec le nombre de distillations.

<sup>(1)</sup> BATTEGAY et DENIVELLE, Comptes rendus, 192, 1931, p. 192.

<sup>(2)</sup> P. Carré et D. Libermann, Comptes rendus, 193, 1932, p. 799.

Analyse. — Les deux fractions ont même composition centésimale. Trouvé: C,62,1 pour 100; H,10,4 pour 100. Calculé pour C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O<sup>2</sup>: C,62,07 pour 100; H,10,3 pour 100. Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène: Trouvé pour la fraction 80-90° (22<sup>mm</sup>): 115; calculé pour C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O<sup>2</sup>: 1016. Trouvé pour la fraction 150-160° (17<sup>mm</sup>), 233; calculé pour (C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O<sup>2</sup>)<sup>2</sup>, 232.

Dérivés caractéristiques : Les semicarbazones des aldols se préparent facilement.

Ce sont des produits gommeux décomposables par la chaleur.

La 2.4-dinitrophénylhydrazine fournit des 2.4-dinitrophénylhydrazones qui se présentent sous forme de petits cristaux à point de fusion net. La 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'aldol du propanal est une poudre cristalline rouge clair; elle fond à 161°.

L'aldol ainsi obtenu réagit à son tour avec l'oxychlorure de phosphore. Le produit de la réaction est un aldéhyde non saturé : l'α-méthyl β-éthylacroléine. Il bout à 41°,5 sous 17<sup>mm</sup>. Sa semicarbazone fond à 207°.

2. Action de l'oxychlorure de phosphore sur le n-butanal. — La réaction conduit directement à l'aldéhyde non saturé : l'α-éthyl-β-propylacroléine. Point d'ébullition : 68° sous 19<sup>mm</sup>.

Analyse. — Trouvé: C, 76,1 pour 100; H, 11,2 pour 100. Calculé pour C<sup>8</sup>H<sup>14</sup>O; C, 76,19 pour 100; H, 11,1 pour 100.

Poids moléculaire: Trouvé, 128; calculé pour C8H14O, 126.

La 2. 4-dinitrophénylhydrazone de l'α-éthyl-β-propylacroléine est une poudre cristalline rouge brun, qui fond à 122°. La semicarbazone fond à 153°,5.

3. Action de l'oxychlorure de phosphore sur l'isobutanal. — L'aldol formé au contact de l'oxychlorure se dimérise immédiatement. Dans des conditions de température assez difficiles à réaliser, ce dimère du triméthyl-2.2.4-pentanol-3-al-1 a été obtenu passagèrement à l'état cristallisé. Le point d'ébullition est situé aux environs de 160° sous 4<sup>mm</sup>. L'incertitude est due à la complexité de la distillation, phénomène déjà décrit par L. Kohn (Monatsh. Chem., 1900, p. 83).

Analyse. — Trouvé : C, 66,7 pour 100, H, 11,1 pour 100. Calculé pour  $C^8H^{16}O^2$ : C, 66,6 pour 100; H, 11,1 pour 100.

Poids moléculaire: Trouvé, 283; calculé pour (C8H16O2)2, 288.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone du triméthyl-2.2.4-pentanol-3-al-1 est jaune orange. Elle fond à 177°.

4. Action de l'oxychlorure de phosphore sur l'heptanal. — Le produit de cette réaction est l'aldol de l'heptanal, c'est-à-dire l'amyl-2-nonanol-3-al-1 ainsi que son dimère. L'aldol monomère est une huile mobile qui bout à 103-106° sous environ omm, 5. Le dimère est visqueux. Il bout sous

la même pression aux environs de 185°, l'imprécision étant due aux causes déjà citées pour l'aldol de l'isobutanal. L'importance de la fraction dimérisée augmente avec le nombre de distillations.

Analyse. — Les deux fractions ont même composition centésimale. Trouvé : C. 73,3 pour 100; H, 12,1 pour 100. Calculé pour C<sup>14</sup> H<sup>28</sup> O<sup>2</sup> : C, 73,3 pour 100; H, 12,3 pour 100.

Poids moléculaire. Trouvé pour la fraction 103-106° (0<sup>mm</sup>, 5), 226; calculé pour  $C^{14}H^{28}O^2$ , 228. Trouvé pour la fraction 160-185° (0<sup>mm</sup>, 5), 421; calculé pour  $(C^{14}H^{28}O^2)^2$ , 456.

La 2.4 - dinitrophénylhydrazone de l'amyl - 2 - nonanol - 3 - al - 1 se présente sous forme de petits cristaux rouge ocre qui fondent à 124°,5.

Parmi les composés cités dans cette Note, il y en a quelques-uns qui n'ont pas encore été décrits. Ce sont notamment : 1° l'amyl-2-nonanol-3-al-1; 2° son dimère; 3° les 2.4-dinitrophényl-hydrazones des aldols mentionnés.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la pyrogénation brusque du cétène.
Note (1) de M. J. A. MULLER et Mue ÉGLANTINE PEYTRAL,
présentée par M. Paul Sabatier.

On admet généralement que le cétène, vers 1000°, se décompose uniquement en oxyde de carbone et éthylène, suivant l'équation

$$2 \text{CO CH}^2 = 2 \text{CO} + \text{C}^2 \text{H}^4$$
.

Or de nombreuses expériences nous ont montré que cette décomposition était loin d'être aussi simple, même quand elle se produit dans un intervalle de temps de quelques millièmes de seconde seulement.

Les expériences dont il s'agit, et qu'il est du reste difficile de réaliser dans des conditions exactement semblables, ont été faites avec du cétène pur, obtenu par pyrogénation brusque de l'anhydride acétique en suivant le procédé indiqué par l'un de nous (2).

Pour pyrogéner le cétène dans un intervalle de temps de 2 à 3 millièmes de seconde, on faisait passer rapidement ce gaz dans un tube en platine. de 2<sup>nm</sup> de diamètre intérieur, chauffé vers 1150° sur une longueur de 11<sup>cm</sup> et

<sup>(1)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus. 193, 1931, p. 1199.

communiquant avec un serpentin et un réservoir en platine pleins d'azote; les gaz étaient reçus, sous un vide partiel, sur le mercure, en présence d'un peu de lessive de potasse destinée à absorber le cétène non décomposé, cétène dont la proportion représentait environ les 9/10° du cétène mis en expérience.

Le tableau suivant indique la composition centésimale, en volume, des gaz obtenus dans des conditions aussi semblables que possible et dont l'analyse a été contrôlée, pour chaque expérience, par un dosage de

carbone.

	a constitution of the con-	- Carre
$C^2H^4\ldots$	. 19,6 20,6	24,0 . 22,8
$C^2H^2$	4,3 2,3	1,9 2,4
CO	. 66,1 65,8	62,7 60,9
CH4	. 8,0 9,1	8,8 10,6
$H^2,\ldots,\ldots$	. 2,0 2,2	2,6 3,3

La présence constante, dans les gaz analysés, de quantités notables de méthane montre que la réaction primaire, due à la pyrogénation, consiste en la dissociation de la molécule de cétène en ses radicaux constituants, carbonyle et méthène dont le dernier, instable, se combine, en partie, à de l'hydrogène libre du mélange gazeux pour former du méthane alors que la majeure partie se polymérise en formant principalement de l'éthylène et, après perte d'hydrogène, de l'acétylène et de petites quantités de composés très condensés et même de charbon graphitique qui se forme surtout au voisinage immédiat des parois, chauffées à température élevée, du tube en platine; la proportion de ce charbon augmente du reste notablement quand on diminue la vitesse de passage du cétène dans le tube.

Il résulte donc des expériences faites sur la pyrogénation du cétène que la molécule de ce gaz, soumise brusquement à l'action d'une température élevée, commence par se scinder, le plus simplement possible, avec la moindre déformation, en ses deux radicaux constituants, carbonyle et méthène.

CRISTALLOGRAPHIE. — Structure cristalline du ferrite de sodium. Note de M. S. Goldsztaub.

Van Bemmelen et Klobbie ('), en traitant le sesquioxyde de fer par la soude fondue à la température du rouge sombre, ont obtenu des cristaux

<sup>(1)</sup> Journ. pr. Chem., 46, 1892, p. 497.

rouges microscopiques (inférieurs à 30  $\mu$ ) probablement hexagonaux ou rhomboédriques, uniaxes negatifs. L'analyse chimique donne la formule Fe<sup>2</sup> O<sup>3</sup>, Na<sup>2</sup> O.

En prolongeant suffisamment la durée du chaussage, j'ai réussi à préparer des cristaux de plus de 1<sup>mn</sup>, se prétant bien à l'étude aux rayons X.

Un cliché de Laue obtenu avec le faisceau de rayons X normal à l'applatissement du cristal, montre une symétrie ternaire, ce qui conduit à ranger ces cristaux dans le système rhomboédrique. Des clichés obtenus avec le cristal tournant autour des rangées  $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 \end{bmatrix}$  et  $\begin{bmatrix} 4 & 1 & 0 \end{bmatrix}$  ont permis de déterminer la dimension de la maille : rhomboèdre d'arête a=5,59 Å et dont l'angle des arêtes  $\alpha=35^{\circ}20'$ . La densité déterminée en faisant flotter un cristal de ferrite dans la liqueur de Clerici (formiate et malonate de thallium) est de 4,23. En admettant pour les cristaux de ferrite de sodium la composition donnée par V. Bemmelen et Klobbie Fè<sup>2</sup> O<sup>3</sup> Na<sup>2</sup> O et supposant que la maille contient 1 atome Fe, 2 atomes O et 1 atome Na, on trouve pour la densité calculée 4,3.

Les diagrammes de cristal tournant ne présentant pas de disparitions systémațiques de taches, le groupe de symétrie D° R3m. Les conditions de symétrie permettent alors de déterminer l'arrangement des atomes dans la maille. Il existe deux points seulement sans degré de liberté : ce sont le centre et les sommets du rhomboèdre où nous placerons, respectivement, les atomes Na et Fe. Les deux atomes d'oxygène seront disposés sur l'axe ternaire, symétriquement, de part et d'autre, du centre à une distance u. Pour rendre compte des intensités des taches des diagrammes (celles qui ont des caractéristiques dont la somme est 9 sont nulles ou très faibles), on est conduit à attribuer au paramètre u les valeurs 2/9 et 4/9, mais seule la valeur 2/9 est en accord avec les diamètres atomiques. (Pour u = 2/9 la distance Fe — O est 1,95 Å.)

Les coordonnées des dissérents atomes sont donc :

Na O, O, O; Fe 
$$\frac{1}{2}$$
,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ; O  $\left\{\begin{array}{ccc} \frac{2}{9}, & \frac{2}{9}, & \frac{2}{9}, \\ \frac{2}{9}, & -\frac{2}{9}, & -\frac{2}{9}, \end{array}\right.$ 

Cette structure comporte parallèlement à a'(111) des couches d'oxygène distantes alternativement de 1/9 et de 2/9. Deux couches séparées par l'intervalle de 1/9 renferment les atomes de fer disposés à égale distance de

6 atomes d'oxygène occupant les sommets d'un octaèdre quasi régulier. L'ensemble de ces deux couches d'oxygène, comprenant les atomes Fe constitue un feuillet à qui on peut attribuer la formule FeO<sup>2</sup>.

Les atomes Na sont placés dans les grands intervalles 2/9 qui séparent deux feuillets FeO<sup>2</sup> consécutifs. Ils se trouvent, eux aussi, entre 6 atomes d'oxygène placés aux sommets d'octaè dre très allongés dans la direction de l'axe ternaire.

CRISTALLOGRAPHIE. — Sur l'orientation des cristaux de substances organiques se déposant au contact d'un minéral à structure ionique. Note de M. L. ROYER, transmise par M. Pierre Weiss.

1. Les nombreux essais que j'ai effectués sur l'orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes (¹) mènent à la conclusion que fort probablement le mode d'enchaînement des éléments du cristal entre eux est un des facteurs qui intervient dans le phénomène. En effet, tous les faits expérimentaux établis jusqu'ici semblent démontrer que l'épitaxie est liée à la présence nécessaire dans l'une et l'autre espèce de liaisons ioniques, hétéropolaires.

Or, dans les cristaux des substances organiques la liaison des particules peut se faire de deux manières différentes.

Les substances organiques qui montrent une ionisation en solution donnent des édifices cristallins constitués par un assemblage d'ions complexes. La cohésion du cristal y est déterminée par les actions électrostatiques qui existent entre les radicaux de signes contraires. (Radikalion-gitter des auteurs de langue allemande.)

Par contre, les substances organiques dont les solutions sont dépourvues de toute ionisation donnent des cristaux qui résultent d'un assemblage de molécules électriquement neutres. (Molekülgitter.)

Si donc dans le phénomène de l'orientation mutuelle le mode d'enchaînement dans les deux cristaux intervient à la manière définie ci-dessus, il doit être possible en faisant cristalliser des cristaux organiques du premier type au contact de minéraux convenablement choisis, tels que la calcite, la

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. franç, de Miněralogie, 51, 1928, p. 7-159, et Comptes rendus, 194, 1932, p. 620-621 et 1088-1090.

blende, le mica et d'autres, d'obtenir une orientation du cristal organique par l'un ou plusieurs de ces minéraux.

Rien de semblable par contre ne pourra se réaliser avec des cristaux organiques du second type.

C'est bien ce que l'expérience semble confirmer.

2. C'est ainsi que parmi les cristaux organiques à structure ionique j'ai pu observer les orientations de l'hydroquinone par la calcite et de la thiourée par la blende.

a. L'hydroquinone est trimorphe; l'une des modifications s'obtient par cristallisation à partir d'une solution d'hydroquinone dans l'alcool méthylique à température ordinaire. Les cristaux ainsi obtenus sont de symétrie sénaire; le prisme hexagonal y prédomine. Seule cette modification à l'exclusion des deux autres s'oriente sur un clivage frais de calcite.

L'orientation se fait de telle sorte que la face du prisme  $(40\overline{10})$  de l'hydroquinone coïncide avec le plan p(400) de la calcite; en outre, la rangée |0004| du cristal d'hydroquinone a même direction que la grande diagonale du losange qui constitue la face p(400) de la calcite.

Or le paramètre de l'hydroquinone dans la direction [0001] est de 5,53 Å tandis que celui de la calcite est de 4,98 Å suivant la grande diagonale du plan p (100); dans les directions perpendiculaires on a dans la calcite un paramètre de 4,04 Å et dans l'hydroquinone de 16,25 Å; ce dernier est donc sensiblement égal à quatre fois celui de la calcite. (16,25 Å au lieu de  $4 \times 4$ ,04 Å = 16,16 Å.)

Il y a donc dans le plan p(100) de la calcite une maille plane multiple qui a même forme et sensiblement mêmes dimensions que la maille élémentaire du plan  $(10\overline{10})$  de l'hydroquinone.

La même orientation s'observe encore sur un clivage frais de nitre Na NO<sup>3</sup>; les paramètres correspondants ont pour valeurs dans les deux espèces 5,15 Å et 5,53 Å d'une part; 4,13 Å  $\left(4+4,13$  Å = 16,52 Å) et 16.25 Å d'autre part.

Par contre l'hydroquinone ne donne aucune orientation sur les autres carbonates rhomboédriques homéomorphes de la calcite. Dans ces derniers le paramètre suivant la grande diagonale de la face p(100) est plus petit que dans la calcite; la différence avec le paramètre de [0001] de l'hydroquinone est alors trop grande pour qu'il puisse encore y avoir orientation.

b. Si l'on abandonne à la cristallisation une solution de thiourée dans

l'alcool méthylique au contact d'une face de clivage fraîche et bien plane de blende, les cristaux orthorhombiques de thiourée qui se déposent sont orientés par la blende.

Le plan p(001) des cristaux coıncide avec  $b^{\dagger}(110)$  de la blende; en outre les rangées [100] et [010] des cristaux de thiourée ont même direction que les rangées [001] et  $[1\overline{10}]$  de la blende.

Les valeurs des paramètres qui se correspondent ainsi dans les deux espèces sont 5,47 Å (thiourée) et 5,42 Å (blende) d'une part, 7, 64 Å (thiourée) et 3,82 Å (blende) d'autre part.

Comme  $7.64\,\text{Å}$  est le double de  $3.82\,\text{Å}$ , on voit que dans l'orientation de la thiourée par la blende, il existe comme toujours, dans le plan d'accolement, deux mailles planes qui sont quasi identiques en forme et dimensions dans les deux espèces.

3. Tous les essais d'orientation par le sel gemme, la sylvine, la blende, la fluorine, la galène, la calcite, le mica entrepris avec des substances organiques dont les cristaux sont formés par un assemblage de molécules électriquement neutres, sont restés sans résultats.

Ainsi la naphtaline, le fluorène, l'anthracène, le phénanthrène et le camphre se déposent sur ces minéraux toujours en cristaux non orientés, même dans les cas où les conditions géométriques sont telles que l'on devrait s'attendre à ce qu'il se fasse un dépôt orienté.

## Remarque au sujet de la Note précédente, par M. G. FRIBDEL.

Je crois utile d'attirer l'attention sur l'importance du résultat des observations de M. Royer. L'épitaxie (orientation mutuelle de deux espèces cristallines lors de la cristallisation de l'une sur l'autre) ne se produit que lorsque les deux espèces comportent des liaisons hétéropolaires; elle n'a jamais été observée, jusqu'à présent, lorsque les liaisons de l'une ou des deux espèces sont exclusivement de type homopolaire. Il y a là assurément une constatation négative, et qui par suite peut se trouver démentie par des observations nouvelles. Mais les observations sont aseez nombreuses aujourd'hui pour qu'on puisse considérer comme extrêmement probable que l'épitaxie est nécessairement liée à la présence, dans le cristal porteur et dans le cristal porté, de liaisons hétéropolaires.

Bien entendu, elle exige en outre que soient remplies les conditions géométriques que M. Royer a contribué à préciser. Mais ces conditions géométriques comportent des tolérances assez larges pour qu'il soit en général facile, une espèce étant donnée, d'en trouver une autre qui y satisfasse.

Le chimiste a donc, désormais, dans l'observation très simple de l'épitaxie, un moyen physique nouveau de distinguer l'un de l'autre les deux types de liaisons.

GÉOLOGIE. — Sur un important ravinement au cours du Stampien dans le Bassin de Paris. Note de M<sup>tte</sup> Henriette Alimen, présentée par M. Ch. Jacob.

Dans une Note précédente (1), j'ai indiqué que l'étude de la faune me conduit à ne conserver dans le Stampien que deux horizons. L'existence d'un ravinement, que je parallélise avec le renouvellement faunistique de Pierresitte, me paraît militer aussi en faveur d'une telle coupure.

D'abord, dans la région d'Étampes, la couche fossilifère de Pierrefitte correspond à un faciès côtier, ainsi qu'en témoignent la stratification entre-croisée des sables et les nombreux galets roulés qu'ils renferment. La présence d'Ostrea cyathula souligne le caractère transgressif de cette formation, dont les relations avec les couches sous-jacentes ne sont pas visibles à Pierrefitte. Mais un peu en aval de Pierrefitte, sur la rive gauche de la vallée de la Chalouette, au niveau du point 79 de la Carte d'État-Major, une petite coupe montre une zone de galets sans fossiles, prolongement de celle de Pierrefitte, qui recoupe par ravinement net les couches horizontales des sables qui lui sont inférieures. Cette mince couche de galets et la zone de sables à stratification entrecroisée se retrouvent isolément ou associées au Sud d'Étampes, notamment à Vauroux, juste au-dessus du niveau fossilifère principal de cette localité.

Au Nord d'Étampes, les traces de ravinement n'avaient pas échappé aux géologues qui ont étudié la région. Tournouër (²) en a situé l'époque entre les niveaux de Jeurre et de Morigny; Cosmann et Lambert (³), après la zone de Morigny. Ces derniers auteurs supposent, tout en notant qu'ils n'ont pas constaté la superposition, que les sables de Vauroux reposent sur la couche ravinante des sables à galets d'Étrechy. Or le soubassement de la couche fossilifère de Vauroux ne m'a montré que des sables blancs homo-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 195, 1932, p. 1398.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. géol. France, 3º série, 6, 1878, p. 674.

<sup>(4)</sup> Mémoires de la Soc. géol. France, 3º série, 3, 1884, p. 16 et 22.

genes. Nulle part je n'ai vu le ravinement de Pierrefitte superposé à un ravinement antérieur. Je pense donc qu'il s'agit d'un même épisode. S'il en est bien ainsi, les sables à galets d'Étrechy sont l'équivalent du niveau de galets de la vallée de la Chalouette. Leur ensemble représente le conglomérat de base du Stampien supérieur qui repose donc : jusque sur la mollasse d'Étrechy, d'après Cossmann et Lambert ('), sur le niveau de Jeurre à Auvers-Saint-Georges, sur le niveau de Morigny aux environs du château de Jeurre, au-dessus du niveau fossilifère de Vauroux au Sud d'Étampes. Nous constatons ainsi une érosion beaucoup plus profonde du Stampien inférieur autour d'Étrechy qu'autour de Pierrefitte, avec d'ailleurs un conglomérat de base de moins en moins épais quand on va du Nord au Sud d'Étampes. L'émersion de la fin du Stampien inférieur paraît donc avoir individualisé un bombement anticlinal vers Étrechy, une région synclinale vers Pierrefitte.

En dehors de cette région d'Étampes, il a été signalé un ravinement à Villecresnes, aux environs de Villeneuve-Saint-Georges où Tournouër a vu les sables stampiens reposer sur la marne verte (²) et à Romainville où Dollfus a décrit des grès discordants sur des sables stampiens (³).

Sur ces deux points, seul le Fort de Romainville a fourni des fossiles, dans les grès immédiatement postérieurs au ravinement. La liste la plus complète en a été publiée par R. Soyer (\*), qui la considère comme correspondant au niveau de Vauroux. Or cette liste fournit, avec des fossiles communs à tous les niveaux du Stampien, quelques espèces qui, à Étampes, ne descendent pas au-desous de Pierrefitte: Corbulomya donaci formis Nyst. (C. Morleti St. M.), Tellina trigonula St. M., Jouannetia Fremyi St. M., mais aussi Lucina tenuistriata Héb. et Psammobia stampinensis Desh., qui paraissent bien caractériser le Stampien inférieur. Cette association indique une faune de passage du Stampien inférieur au Stampien supérieur. C'est donc à cette date que je rapporterai le ravinement de Romainville et probablement celui de Villecresnes.

Le ravinement de Pierresitte, par les caractères de la faune superposée, apparaît légèrement postérieur, ce qui s'accorde avec le fait que la mer a envahi le centre du bassin de Paris avant d'atteindre la région d'Étampes.

<sup>(1)</sup> Coss et Lambert, op. cit., p. 16.

<sup>(2)</sup> Tournouër, op. cit., p. 673.

<sup>(3)</sup> Dollfus, Congrès géol. intern. de Berlin, 1885, p. 179.

<sup>(\*)</sup> Bull. Mus. Histoire naturelle, 2° série, 3, 1931, p. 200.

L'invasion marine de la base du Stampien supérieur est évidemment la cause à laquelle nous devons attribuer l'apport des éléments faunistiques nouveaux de Pierrefitte.

Une seconde émersion se fait dans la région d'Étampes vers la fin du Stampien supérieur, suivie du léger retour offensif de la mer dessalée d'Ormoy. Nous en trouvons des preuves dans des zones de stratification entrecroisée et dans le conglomérat de base que constituent les sables à galets de Saclas de Cossmann et Lambert. Mais la transgression d'Ormoy est loin d'avoir l'importance de celle qui marque le début du Stampien supérieur. Elle n'est que le prélude de la transgression vers le Sud des eaux du Lac de Beauce.

PRÉHISTOIRE EXPÉRIMENTALE. — Fabrication voulue d'une sculpture de la sole d'un sabot d'Équidé sur granite à l'aide d'un seul outillage en pierre.

Note de M. MARCEL BAUDOUIN, présentée par M. Charles Richet.

On trouve sur les rochers granitiques et autres de France et de l'étranger des sculptures sur roches, parfois très belles, représentant des sabots d'Équidés. Le type de ce genre de travail d'art préhistorique est le sabot d'Équidé de l'Île-d'Yeu (Vendée), qui se trouve au Grand Chiron des Chauvitelières et que j'ai décrit complètement dans un Mémoire spécial dès 1909 (B. S. P. F., 1909, vi, p. 238-260, 6 fig.).

Après avoir réussi à fabriquer dès 1907-1909, à l'Île-d'Yeu, sur place, assez facilement, une autre sculpture sur rocher qu'on appelle cupule (B. S. P. F., 1916, p. 489-90), simple cavité régulière, à fond poli, en verre de montre, j'ai eu récemment l'idée d'essayer de fabriquer, sur le granite même de l'Île-d'Yeu, qui est un granite schisteux très feuilleté, un petit sabot d'Équidé, deux tiers de grandeur environ, à l'aide de simples outils en pierre. C'est la première fois que pareille tentative expérimentale est réalisée.

Il m'a suffi d'utiliser un petit bloc de granite, apporté de l'Île-d'Yeu en 1909, conservé en collection, et d'employer simplement pour débuter un gros percuteur en grès cénomanien; puis, pour terminer, un caillou en silex sénonien noir, venant de la station préhistorique sous-marine de Saint-Gilles-sur-Vie (Vendée), bien taillé, à angles multiples, très tranchants, du type de ce qu'on appelle des « Pierres de jet », d'époque girienne.

Le premier instrument pesait 830°, poids trop lourd; le second 130°, poids un peu trop léger d'ailleurs.

J'ai réussi à obtenir un petit sabot d'Equidé, bien ébauché, au bout d'une heure de travail ininterrompu, les mains se remplaçant l'une l'autre pour la percussion du granite dans les points voulus. Le travail est plus minutieux que pour les cupules ('), mais facilement réalisable. En écrasant sous le percuteur ou en rodant la roche au silex à bords très tranchants, on obtint une poussière de granite et de silex très fine, dont le poids total (elle fut recueillie avec soin) est de 10<sup>s</sup>.

Voici les dimensions de la sculpture obtenue à la percussion et au rodage: Hauteur totale du sabot, 70<sup>mm</sup>; largeur maximum à la pince, 60<sup>mm</sup>, et aux talons, 50<sup>mm</sup>; écart des talons (milieu des bords), 35<sup>mm</sup>; hauteur de la sole, 50<sup>mm</sup>; largeur de la gouttière limitante: à la pince, 20<sup>mm</sup>; aux bords, 15<sup>mm</sup>; profondeur de la gouttière creusée, 5<sup>mm</sup> (maximum).

Des parties très résistantes (feldspath) n'ont pu être ni écrasées, ni érodées et sont restées presque intactes. Mais un écrasement plus prolongé les aurait fait disparaître. Le résultat obtenu est très satisfaisant, car le rodage intense a amené un très beau poli au niveau des creux. Patiné par le temps, ce poli serait comparable à celui des vraies sculptures de l'âge de la Pierre. La sculpture d'une cupule peut être réalisée par n'importe qui; celle d'une figure ovalaire, à orientation voulue et à grand axe fixé d'avance, exige un travail plus minutieux, plus précis, qui n'est guère à la portée que d'un spécialiste, au point de vue de l'art tout au moins.

C'est là la preuve que les Préhistoriques ont pu, à l'âge de la Pierre, fabriquer cupules et images de sabots d'animaux.

ÉCONOMIE RURALE. — La valeur comparée des divers aliments protéiques dans la croissance. Note de M. Émile F. Terroire et M<sup>110</sup> Simone Valla, présentée par M. Lapicque.

Bien que considérable, le nombre des recherches poursuivies jusqu'ici sur l'aptitude des matières protéiques à la croissance ne permet point encore d'attribuer à chacune d'elles un coefficient caractéristique. Nous en dirons ailleurs les raisons, dans un exposé critique. Nous avons donc repris l'étude de cette question, étant bien entendu qu'il ne s'agit point de refaire ce que nos devanciers ont fort bien fait, comparer la valeur alimentaire globale de divers produits, mais préciser dans chaque aliment naturel la qualité des protéines qu'il renferme.

<sup>(1)</sup> Le Phare, Nantes, Éd. de Vendée, 10 janvier 1933.

Le porcelet de 15<sup>kg</sup> environ fut choisi comme sujet d'essai. Les expériences portent sur 18 substances. Faites en double pour chacune d'elles, elles sont conduites d'une manière identique. Trois périodes, d'une semaine environ, au cours desquelles l'alimentation riche en glucides (150 cal. env.), en sels et en vitamines renferme toujours une même quantité d'azote (8<sup>g</sup> environ). Les périodes ne différent uniquement entre elles que par la nature de l'aliment azoté : lait écrémé dans la première et la dernière, une des autres matières étudiées dans la seconde. Nous avons calculé le coefficient de digestibilité (N absorbé/N ingéré × 100), le coefficient de rétention (N retenu/N absorbé × 100), le coefficient d'utilisation pratique (N retenu/N ingéré × 100).

(1.000000)		Coefficie	nts ·	Pour les albumines totales du lait étant 100-coefficients		
Nature des aliments protéiques.	d'uti- lisation diges- tive.	de réten- tion.	d'uti- lisation pra- tique.	d'uti- lisation diges- tive.	de réten- tion.	d'uti- lisation pra- tique.
Aliment	s d'orig	ine ani	male.			
Albumines totales du lait (moyenne	er.					
de 72 mesures)	96,5	67,6	62,7	100	100	100
Caséine	99,8	50,4	50,3	100,1	78,4	78,6
Viande de bœuf	, 94,7	49,5	46,9	97,8	77,0	, 75,3
Albumines totales du blanc d'œuf	96,0	46,3	44,6	99,2	71,9	70,8
	Céréa	les,				
Farine fine d'orge	95,2	45,6	43,5	98,4	65,9	64,7
Farine d'orge entière	83,3	41,3	34;0	85,6	65,1	55,1
Farine fine de seigle	88,3	38,4	33,8	91,4	59,5	54,0
Fleur de farine d'avoine:	91,0	39,9	35,6	93,8	58,7	53,6
Farine entière de froment, dite de						
Graham	91,2	34,3	31,9	94,9	51,6	49,6
Farine fine de maïs	94,0	33,5	31,1	96, 2	47,4	45,0
Farine entière de maïs	71,4	36, 5	26,1	76.9	54, 2	41,3
Farine supérieure de froment, taux	66 V	- s	08.0	00 6	38,0	2= 8
d'extraction 74 Farine entière d'avoine,	96,8	28,7	28,0	99,6	44,1	$\frac{37,8}{34,5}$
railine entiere d'avoine,	72,9	26,9	19,0	75,3	44,1	<b>34</b> , 3
	Légumin	reuses.				
Farine de soja	91,3	51,6	47,1	94,3	70.6	66.5
Farine de pois	95,5	40,6	38,8 .	97,8	55, 2	53, 2
Farine d'arachide	93,7	35,4	32,7	94.5	53, 3	49.0
Farine de lentille	87,9	25,0	22,0	95,8	38,3	36,8
Farine de fève	94,9	25,3	24, 1	96,9	35.4	34,4
C. R., 1933, 1° Semestre. (T. 19	6, N° 4.)				20	

Le tableau ci-dessus résume les principaux résultats obtenus. Ces résultats comportent de très nombreuses conclusions qui ne peuvent toutes être données ici. Nous nous contenterons donc de formuler celles qui nous paraissent particulièrement importantes.

- r° L'acquisition et l'emploi d'un aliment protéique pour l'élevage doivent se fonder, non sur sa teneur en azote total, mais sur la proportion de protéine qu'en peut utiliser l'organisme pour la néoformation de ses tissus. Considération capitale, l'utilisation de l'azote pouvant varier de 1 à 3. De l'emploi d'une matière commercialement plus coûteuse pourra donc parfois résulter un gain réel. Le tableau ci-joint pourra guider le choix.
- 2° Le mélange de lait écrémé et d'amidon, ce dernier pouvant revêtir dans la pratique la forme de farine de manioc, additionné bien entendu des substances minérales et des vitamines nécessaires, constitue le régime alimentaire de croissance par excellence.
- 3° Parmi les céréales l'orge présente une supériorité marquée; le blé est la plus médiocre.
- 4° Les protéines du produit complet de la mouture du blé (farine de Graham) sont bien supérieures à celles contenues dans la farine à faible taux d'extraction servant à faire les pains de luxe. La légère diminution de digestibilité (et ceci est en plein accord avec les conclusions précédemment formulées par L. et M. Lapicque à la suite de leur étude des propriétés nutritives des farines en fonction de leur taux d'extraction), qui résulte de la plus grande abondance des matériaux inertes dans la première substance est bien loin de compenser les avantages que lui confère la meilleure utilisation de ses protéines dans le métabolisme intime. Il n'est pas douteux qu'en sacrifiant au préjugé du pain très blanc, l'homme élimine de la céréale qui, dans nombre de pays, constitue l'une des bases essentielles de son alimentation, les portions possédant la plus haute efficacité nutritive.
- 5° Les légumineuses présentent des coefficients de rétention qui s'échelonnent entre les mêmes valeurs extrêmes que ceux des céréales. Certains produits qui en sont tirés et que l'industrie livre maintenant en abondance méritent d'être pris en sérieuse considération : la farine fine de soja compte parmi les meilleurs aliments protéiques d'origine végétale; les protéines de la farine fine d'arachide se montrent égales à celles de la farine entière de froment

PHYSIOLOGIE. — De l'utilisation de l'azote amidé par l'organisme animal.

Note (') de M. P. Mezincesco, transmise par M. d'Arsonval.

Peu de problèmes ont été l'objet de débats aussi amples que celui de l'utilisation des amides par les animaux supérieurs pour la satisfaction de leurs besoins azotés.

Chez les Polygastriques, les essais conduisent tous à reconnaître aux amides la qualité d'aliment azoté. Mais ils sont tous également improbants. On ne sait, en effet, si les amides sont véritablement utilisés par l'organisme ou si leur intervention n'est pas la conséquence secondaire de procesus microbiens se déroulant dans le tube digestif.

Les observations faites sur les Monogastriques sont, en effet, beaucoup moins concluantes, quel qu'en soit le type. Si la ration de base assure un bilan azoté positif, l'addition d'asparagine reste sans effet pour les uns (Völtz, Völtz et Yakuwa), alors que d'après les autres (Lehmann, Muller) elle augmente la rétention azotée à la condition d'être absorbée dans un enrobage de celloïdine. Si l'apport protéique est insuffisant, l'addition d'asparagine rend le bilan plus médiocre encore, d'après Munck, alors qu'elle l'améliore d'après von Knierim et Mauthner. Enfin la même contradiction se relève dans le résultat des essais de couverture partielle de la dépense azotée endogène : l'utilisation de l'azote amidé, affirmée par Schrodt et von Dangel, Bahlmann, Mauthner, Seuffert, est niée par Politis et par Gabriel.

Il semble pourtant que si la doctrine du fractionnement du besoin azoté en deux éléments, l'un différencié, l'autre indifférencié — ce dernier consistant simplement en la réquisition d'une certaine quantité de radicaux NH<sup>2</sup> — formulée par Terroine est exacte, les amides qui peuvent libérer un tel radical devraient participer à la satisfaction du besoin tout comme le font, ainsi que nous l'avons précédemment montré (²), les acides aminés les plus variés (glycocolle, alanine, acides aspartique et glutamique) ne figurant pas sur la liste de ceux qu'exige l'organisme. Et c'est pourquoi nous avons cru devoir reprendre cette étude en respectant toutes les conditions qu'impose une tentative de couverture partielle de la dépense azotée.

Des porcelets de 12 à 15ks reçoivent une alimentation très abondante

<sup>(1)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 193, 1931, p. 1469.

(100 à 150 cal/kg/24 heures) constituée par de l'amidon, des sels et des vitamines. Le niveau minimum de la dépense azotée endogène une fois atteint, l'amide étudié est ajouté au régime et l'on observe l'influence que son introduction exerce sur le bilan azoté, l'excrétion de la créatinine et celle du soufre neutre. Les essais ont porté non seulement sur l'asparagine, qui présente l'inconvénient de fournir à la fois de l'azote amidé et de l'azote aminé, mais aussi sur l'acétamide et la succinamide. Quelques-uns des résultats observés sont ci-dessous rapportés.

	Quantité de N Dépense			
	introduite azotée	, S		
	avec endogène	urinaire	5	Créa-
	l'amide étudiée. spécifique.	total.	neutre.	tinine.
				`
	Sujet 1.			
Période d'alimentation sans protéine		o, 165	0,044	o,520
Période d'adjonction d'amide	Asparagine 1,408	0,169		0,540
Différence lors de l'adjonction d'amide	$^{2}$ 18,495 $^{2}$ $-0,336$	+0,004	+0,014	+0,020
Différence (en pour 100)	-23	+2.	+30	+3
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	Sujet 2.			
Période d'alimentation sans protéine	2.034	0.228	·· .o , o48 .,	: 0./10/1
Période d'adjonction d'amide	Asparagine 1,603	0,261		
	<b>1</b> 0	4		
Différence lors de l'adjonction d'amide	$1^{g},995$ $-0,431$	+0,033	-0,00r -	-0,007
Disférence (en pour 100)	—2I	+14	-2	'I
	~			
	Sujet 3.			
Période d'alimentation sans protéine	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0,177	0,049	0,349
Période d'adjonction d'amide	Acétamide 0,778	0,185	0,049	0,340
Différence lors de l'adjonction d'amide	18,460 -0,725	+0,008		-0,009
				, ,
Différence (en pour 100)	$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right)$	+4	О	2
	Sujet 4.			
District Delimentation and the	9-7	/	1	
Période d'alimentation sans protéine			0,041	
Période d'adjonction d'amide	Succinamide 1, 1,246	0,128	:0,039	0,288
Différence lors de l'adjonction d'amide	ι <sup>g</sup> , 4 — ο, 648	+0,004	-0,002	+0,009
Différence (en pour 100)	-34	+2	4	+3.
			1 T ( )	
				,

Ces résultats sont exactement identiques à ceux précédemment obtenus dans les tentatives de couverture partielle de la dépense azotée faites à l'aide de protéines insuffisantes ou de sels ammoniacaux organiques par Terroine, Bonnet, Chotin et Mie Mourot ainsi qu'à l'aide des acides aminés non indispensables par nous-même : économie importante de la dépense

azotée totale sans modification aucune des éléments de cette dépense qui se traduisent, directement ou indirectement, par l'excrétion de la créatinine et des diverses formes de soufre.

L'intervention immédiate de l'azote amidé dans les processus intimes du métabolisme azoté nous paraît maintenant hors de conteste. Elle est très vraisemblablement limitée, tout comme celle des protéines inaptes étudiées par Al. Giaja, à la réalisation d'une économie portant uniquement sur la fraction des composés azotés dont l'urée est le terme ultime de dégradation.

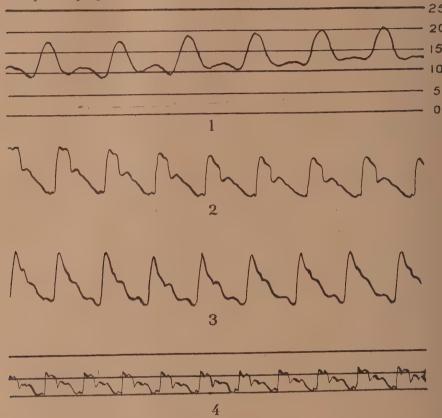
TECHNIQUE PHYSIOLOGIQUE. — Inscription et mesure de la pression sanguine. Note de MM. L. Bugnard, P. Gley et A. Langevin, présentée par M. L. Lapicque.

La connaissance exacte de la pression sanguine implique d'en connaître à chaque instant d'une façon fidèle les variations et de pouvoir déterminer sa valeur absolue. Les appareils jusqu'ici utilisés ne permettent pas d'atteindre ce double but. Les appareils de mesure directe, manométriques, mettent en jeu une inertie considérable qui déforme les courbes et donnent ainsi des valeurs absolues erronées. Les appareils de mesure indirecte, sphygmographiques, s'ils donnent des tracés parfois fidèles, sont impropres à toute mesure en valeur absolue.

L'appareil que nous décrivons aujourd'hui, perfectionnement de celui que nous avons réalisé en 1930, repose sur l'utilisation du quartz piézoélectrique suivant un procédé décrit par P. Langevin et Nocart pour l'étude des variations de pression dans les conduites d'eau.

L'appareil est réalisé de la façon suivante : le cristal de quartz (2<sup>cm</sup>, 5 × 2<sup>cm</sup>, 5 × 0<sup>cm</sup>, 2) est enfermé dans un boîtier ; il est coincé entre le fond du boîtier et une mince lame d'acier qui constitue le fond d'une cuvette qui est mise en relation avec l'artère de l'animal par l'intermédiaire d'un liquide anticoagulant. L'atmosphère dans le boîtier doit être maintenue particulièrement sèche, ainsi que celle du laboratoire de recherches, pour éviter toute fuite de charge du quartz par l'humidité de l'air ambiant. Deux armatures d'étain sont collées sur les deux faces du quartz et réunies à la grille d'une lampe électromètre qui est maintenue à un potentiel négatif rendant son isolement parfait (une étude préalable des courbes caractéristiques de l'électromètre permet le choix du potentiel convenable). La plaque de l'électromètre portée à un potentiel positif est branchée sur l'amplificateur; ce dernier comprend une lampe écran

A. 442 Philips et une lampe F. 10 Fotos reliées par une résistance de 200000 ohms, avec batteries de polarisation. Un oscillographe Dubois à inscription optique, à fréquence d'oscillations propre de 1500, est bran-



ché sur la plaque de la lampe de sortie. L'électromètre et l'amplificateur doivent être mis à l'abri des perturbations électriques atmosphériques par un blindage soigné. Nous avons pu opérer dans un local isolé où ces variations ont été évitées.

Le quartz peut être mis en rapport soit avec l'artère de l'animal, soit avec un manomètre à mercure permettant de réaliser des pressions statiques et d'étalonner ainsi les tracés obtenus avec l'animal. Le tracé étalonné que nous reproduisons (n° 1) permet de voir qu'il y a proportionnalité entre les pressions exercées sur le quartz et les déplacements du spot lumineux. Les mesures en valeur absolue de la pression sanguine sont donc correctes. Le

tracé n° 1 a été ainsi réalisé en inscrivant successivement les droites d'étalonnage et les variations de la pression dans la carotide d'un chien chloralosé.

Nous reproduisons en outre les courbes non étalonnées indiquant les variations de la pression sanguine chez le chien. Ces courbes ont été obtenues en sectionnant l'artère et en abouchant le bout central au conduit qui mène au quartz, inscription terminale; nous en avons relevé d'autres en respectant le cours du sang dans le vaisseau où l'on introduit une canule en T dont une des branches conduit au quartz, inscription latérale. La différence est sensible et le dernier mode d'inscription parait plus correct.

L'appareillage décrit permet une inscription fidèle de la pression artérielle dont la finesse des courbes reproduites est le témoin; il permet en outre, et c'est le point essentiel, de faire des mesures en valeur absolue de la pression artérielle.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — Étude spectrographique de la phlorhizine et de ses dérivés. Spectre d'absorption ultraviolet de la phlorhizine. Note (1) de M. Albert Lambrechts, présentée par M. Perrin.

A la suite des expériences de Brull et Compère, démontrant, par la méthode des reins au cou, la transmissibilité sanguine du diabète phlor-hizique, nous avons voulu approfondir le mécanisme de cette glycosurie en essayant de déceler ou de doser éventuellement la phlorhizine dans le sang circulant. Les méthodes chimiques paraissant insuffisantes actuellement, nous nous sommes adressé à la spectrographie ultraviolette.

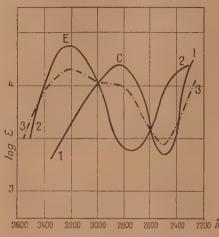
Dans ce but le coefficient d'extinction s de la phlorhizine a été mesuré au grand spectrographe en quartz de Jobin et Yvon avec dispositif photométrique sur la lentille du collimateur, 39 spectres sont photographiés selon la méthode de V. Henri à travers différentes épaisseurs de solution. Nous utilisons comme source l'étincelle au fer et le spectre continu d'un tube à hydrogène. La phlorhizine a été étudiée en solutions aqueuse et alcoolique.

1° Phlorhizine dans l'eau. — Le spectre d'absorption U. V. de la phlorhizine (Merck) recristallisée, en solution dans de l'eau bidistillée montre la particularité d'être très fortement influencé par la concentration en

<sup>(1)</sup> Séance du 9 janvier 1933.

ions H.. Les courbes peuvent se ramener à trois types (fig. 1, courbes 1, 2 et 3).

a. Les solutions acides présentent une bande intense, que nous appellerons C, dans l'ultraviolet moyen, suivie d'une transparence marquée vers 2500 Å; puis l'absorption croît très rapidement vers l'U. V. extrême.



3600 3400 3200 3000 2800 2600 2400 2200 A Fig. 1. - Courbes d'absorption à divers pH.

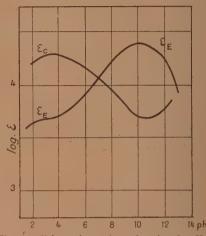


Fig. 2. - Valeurs de ε<sub>c</sub> et ε<sub>B</sub> en fonction du pH.

Ainsi pour pH = 1,7, \(\pi\) (coefficient d'extinction moléculaire) = 16250 pour 2852Å ( $\nu = 1052.10^{12}$ ) (fig. 1, courbe 1).

b. En solution alcaline la phlorhizine possède une bande E très intense au début de l'U. V., plus intense que C, suivie d'une grande transparence vers 2800 à 2750 Å, à laquelle fait suite une nouvelle bande intense dans l'U. V. extrême (fig. 1, courbe 2).

Par exemple:

pH=11,84, 
$$\varepsilon_{\text{max}}$$
=20750 pour 3225 Å ( $\nu$ =930.10<sup>12</sup>),  
pH=10,04,  $\varepsilon_{\text{max}}$ =27000 » »

c. Le spectre d'une solution de phlorhizine aux environs de la neutralité se compose d'une bande très large C + E où les sommets C et E sont individualisés.

Par exemple à pH = 7,5 :  $\epsilon$  pour 3225,  $\mathring{A}$  = 15900 (courbe 3 de la figure 1); a pour 2852, Å = 10500 (pH maintenu constant par un mélange de phosphates potassiques).

Les variations de l'absorption de la phlorhizine sous l'influence des ions H<sub>+</sub> sont donc les suivantes : dans les solutions alcalines l'absorption devient plus intense et la bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Ces variations sont caractéristiques de la tautomérie céto-énolique.

Les solutions acides présentent donc une prédominance de phlorhizine sous la forme cétonique (bande C) alors qu'en solution basique il y a prédominance de la forme énolique (bande E). A la neutralité les deux formes coexistent en quantité approximativement égale.

Si l'on examine une série de spectres d'une solution de même concentration (4.10<sup>-5</sup>M par exemple) mais de pH différents, on constate que la valeur de l'absorption pour la bande C 2852 Å croît avec l'augmentation des ions  $H_+$  alors que la valeur de l'absorption de la bande énolique E(3225) augmente lorsque la concentration en ions  $H_+$  diminue. Elle atteint un maximum pour pH = 10. A pH = 7 les valeurs de  $\epsilon$  pour les deux bandes considérées sont égales. Voir figure 2 sur laquelle sont portées les valeurs de  $\epsilon_E$  (énolique) et de  $\epsilon_C$  (cétonique) en fonction du pH.

L'absorption variant avec le pH nous pouvons assimiler la phlorhizine à un indicateur d'ions H pour l'U. V., avec un virage acide C et un virage alcalin E; son demi-virage pour pH = 7.

Applicabilité de la loi de Beer. — Étant donnés notre but et la constatation d'une tautomérie en solution aqueuse, il est important de vérifier cette loi. Une solution concentrée de phlorhizine et une solution très diluée, au même pH, présentent le même spectre d'absorption. La dilution seule ne fait pas apparaître la tautomérisation dans la molécule de phlorhizine.

2º Phlorhizine dans l'alcool éthylique (optiquement vide). — Le spectre de la phlorhizine en solution alcoolique ne montre que la bande C bien nette, avec la même situation qu'en solution acide, sans ébauche de E. La solution alcoolique de phlorhizine correspond donc vraisemblablement à la forme cétonique pure.

La phlorhizine injectée dans le torrent circulatoire (pH = 7,3 environ) s'y trouve donc vraisemblablement sous deux formes, énolique et cétonique, en quantités approximativement égales.

Des expériences sur le dosage de la phlorhizine dans le sang sont en cours.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — Floculation, dans l'organisme, des colorants, colloides artificiels chimiquement définis. Note de M. MAURICE PIETTRE, présentée par M. Achard.

On sait, par les travaux de de Angelis (1909), puis plus tard de Benedicenti, Takamura, Curshmann, Kling, que les matières colorantes chimiquement définies introduites dans l'organisme, sont capables de le sensibiliser au même titre que les antigènes des sérologistes. M. Kopaczewski reprenant systématiquement ces recherches (coloration vitale) sur un grand nombre de colorants dont il déterminait préalablement le degré de dispersion et la charge électrique et les étendant aux tissus végétaux, a proposé de les classer en deux grands groupes, les uns électro-négatifs se fixant de préférence sur les éléments végétaux, les autres électro-positifs sur les tissus animaux (paramécie pris comme type).

I. Nous avons pensé que l'étude, sur les animaux d'expériences, de ces colloïdes artificiels donnerait quelques indications sur le devenir des colloïdes biologiques et par suite sur les principales réactions biologiques auxquelles ils donnent lieu : accoutumance et sensibilisation.

Notre choix a porté sur les colorants suivants :

Electro-positifs.

Bleu Victoria (Compagnie Lyonnaise)

Bleu de Nil (Bayer)

Brun Bismarck (R. A. L.)

Violet Dahlia (Bayer)

Electro-négatifs.

Lyonnaise)

Bleu diamine (Compagnie Lyonnaise)

Bleu direct (Saint-Denis)

Vert direct (Saint-Denis)

Méthyl violet (R. A. L.)

Trypan bleu (R. A. L.)

Violet de gentiane (R. A. L.)

Les bleus Victoria et diamine se sont montrés de beaucoup les plus intéressants et les plus typiques.

Tous ces colorants mis en solution à 1 pour 100, sauf le méthyl violet et le tripan bleu (0,5 pour 100), ont été dialysés au préalable. La toxicité a été nulle (voie intrapéritonéale) pour le cobaye. Par la voie sous-cutanée, fréquentes suppurations locales avec les colorants positifs.

L'étude des réactions sériques a été conduite par la technique habituelle : injections intra-veineuses chez le lapin répétées tous les cinq jours jusqu'à la mort par choc, ou prolongées jusqu'à la septième dans les cas de survie. Les sujets succombant au choc étaient aussitôt saignés puis autopsiés.

La fixation des colorants dans les tissus (poumons, foie, rate, cœur, reins et sang, etc.) a été recherchée sans succès par les méthodes physiques

et en particulier par la technique électro-capillaire de W. Kopaczewsky. Nous avons eu alors recours plus simplement à leur grande affinité pour les solvants, alcools, acétone, etc. Les pulpes d'organe additionnés de trois fois leur poids d'alcool absolu, puis fréquemment agités abandonnent les matières colorantes fixées qui passent dans le solvant et peuvent des lors être caractérisées. Sérum, éléments figurés n'ont montré aucune fixation même en faisant varier la réaction du milieu.

II. Les colorants électro-positifs se sont seuls montrés vraiment actifs et d'une façon très inégale d'ailleurs. Le bleu victoria donne des réactions très vives, certains lapins succombent brusquement à la première injection, avec des volumes très faibles (o<sup>cm³</sup>, 4 à 1 cm³). Quelque précaution que l'on prenne, on atteint difficilement la quatrième injection.

Les sujets ayant succombé au choc présentent, à l'autopsie, une teinture bleu verdâtre massive du poumon. Des traces de colorant se retrouvant dans le muscle cardiaque et le foie, et cela d'autant plus qu'on a dépassé la capacité de saturation du parenchyme pulmonaire.

Le bleu de Nil semble mieux supporté, mais provoque le plus souvent la mort par choc avec localisation élective au poumon. On note cependant une diffusion beaucoup plus marquée dans les muscles (cardiaques et locomoteurs), le foie, la surface de la masse cérébrale, etc. Les muscles rouges restent indemnes. La vésueine ne provoque pas généralement d'accidents mortels; on note seulement une localisation sur l'intestin grêle en entier, en outre les reins en totalité sont teints en jaune légèrement orangé; l'urine est fortement jaune.

Le bleu Dahlia et surtout le violet de gentiane moins colloïdal se sont montrés à peu près inactifs.

Par contre les colorants électro-négatifs n'ont donné lieu à aucune observation intéressante, sauf la tendance très curieuse à centrifuger vers la périphérie (tégument cutané) le bleu diamine surtout et un peu moins le méthyl violet.

III. L'étude histologique des localisations électives (poumons et fibre musculaire) montre très nettement la pénétration jusque dans le protoforme cellulaire et même souvent la masse nucléaire, des colloïdes colorants, et leur floculation in situ sous l'apparence d'une simple teinture ou d'une véritable précipitation massive.

L'épithélium bronchique est incolore dans le cas du bleu Victoria, légèrement teinté uniformément avec le bleu de Nil. Les hématies conservent dans tous les cas leur coloration normale ainsi que l'endothélium vasculaire.

Sur la fibre musculaire, l'élection est curieuse; elle affecte uniquement la

striation transversale, et dans cette striation la juxtaposition des disques sombres qui apparaissent d'un bleu tendre, tandis que les disques clairs restent incolores.

Enfin les réactions de précipitation avec les sérums des animaux ayant succombé au choc ou sacrifiés au cours des injections, n'ont été nettement positives qu'avec la vésuvine (dans un cas, séro-précipitation à 1/6000°).

Conclusion. — Ces premières recherches mettent plus particulièrement en évidence les faits suivants :

- 1° L'existence d'une perméabilité sélective des éléments histologiques vivants aux substances colloïdales, en l'absence d'électrolytes (¹). D'une part, la fixation des colorants colloïdaux ne peut s'expliquer d'une autre manière, d'autre part, on sait (Galeotti, Ostherout etc.) que les cellules mortes se laissent colorer indifféremment par tous les colorants quelle que soit leur charge;
- 2° La floculation au sein du protoplasme cellulaire, en l'absence de fixation dans le sang, semble préciser nettement le siège du choc;
- 3° Le poumon peut être considéré, vis-à-vis des colorants colloïdaux en général, comme un véritable organe de choc.

PROTISTOLOGIE. — Structure d'une Sarcine : Sarcina gigantea. Note de M<sup>ile</sup> H. F. M. Petter, présentée par M. F. Mesnil.

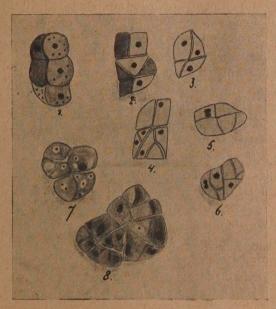
Sarcina gigantea a été isolée par nous, de harengs salés (2); ses cellules mesurent 3 à 6<sup>12</sup> de diamètre. Elle est donc une des plus grandes Bactéries que l'on connaisse et particulièrement favorable à une étude cytologique.

Cette Sarcine pousse bien dans l'eau de Levures gélosée additionnée de NaCl à 20 pour 100 et de glucose à 1 pour 100. La croissance est moindre si l'on enlève le glucose. Sur le vivant, les cellules de cette Bactérie présentent un aspect homogène dans les cultures sans sucre, tandis que, sur les milieux sucrés, elles montrent, au bout de quelque temps, des grains réfringents : ceux-ci sont osmioréducteurs et se colorent électivement par le Soudan en solution alcoolique et le bleu d'indophénol, et paraissent solubles dans le Soudan en solution dans l'hydrate de chloral. Ces corps paraissent donc constitués par une substance lipoïdique. La présence de glycogène n'a jamais pu être mise en évidence.

<sup>(1)</sup> P. CARNOT, R. GLENART et Mme GRUZENSKA, Soc. Biol., 9, 1925, p. 865.

<sup>(2)</sup> H. F. M. PRTTER, Proc. Kon. Acad. v. Wetensch, Amsterdam, 34, no 10, 1931, p. 1417, et Over roode en andere bacterien van gezouten visch, Thèse, Utrecht, 1932.

Les colorations vitales par le bleu de crésyl et le rouge neutre en solution additionnée de Na Cl font apparaître dans les cellules de nombreux corpuscules fortement colorés en violet (bleu de crésyl) ou en rouge (rouge neutre). Ceux-ci se trouvent surtout à la périphérie des cellules. On verra plus loin que ces corpuscules sont métachromatiques. Par une solution non salée de



bleu de crésyl, on obtient des colorations post-vitales à tous les stades du développement. Celles-ci font constamment apparaître dans toutes les cellules un corps sphérique coloré en bleu d'une manière beaucoup plus intense que le reste du protoplasme et qui ressemble beaucoup à un noyau. En ajoutant une solution non salée de bleu de crésyl à une préparation colorée vitalement par ce même colorant et dans laquelle les corpuscules métachromatiques sont différenciés, on peut obtenir une coloration post-vitale où apparaissent en même temps ces corpuscules et le corps nucléi-forme dont nous venons de parler (fig. 1).

Sur coupes à la paraffine, très minces, fixées par le mélange de Perenyi ou mieux par celui de Bouin et colorées par l'hématoxyline ferrique, puis l'érythrosine, on retrouve le corps nucléiforme, obtenu par coloration post-vitale, coloré ici par l'hématoxyline ferrique, le reste du protoplasme étant coloré par l'érythrosine (fig. 2 à 6). Ce corps est généralement dans le centre. Il apparait très distinctement aussi, dans les coupes fixées par le

formol et colorées par l'hémalun ou l'hématoxyline de Delafield, sous forme d'un corps bleu foncé se détachant du reste du protoplasme teint en bleu pâle et renfermant des corpuscules métachromatiques colorés d'une manière intense en rouge violacé (fig. 7 et 8). Ce corps nous paraît donc correspondre à un novau : d'ailleurs dans certaines cellules, il présente des formes d'haltères qu'on peut rapporter aux stades de division de ce noyau (fig. 5 et 6). Par contre, nous n'avons pu obtenir sa différenciation par l'hémalun ou l'hématoxyline de Delafield après fixation par les mélanges de Bouin et de Lenhossèk.

Les corpuscules qui se teignent par colorations vitales et que l'on retrouve, dans les coupes fixées au formol et colorées à l'hémalun ou à l'hématoxyline de Delafield, teints en rouge, présentent tous les caractères des corpuscules métachromatiques (grains de volutine). On peut se rendre compte qu'ils sont souvent entourés d'une zone non colorée, c'est-à-dire incluse dans de petites vacuoles, comme dans les Levures.

Ces corpuscules ont été parfois colorés par la méthode préconisée récemment par M. et Mme Hollande (éosinates de soude de bleu de méthylène) qui ne nous a donné que des résultats très inconstants, colorant le novau, tantôt en rouge sur fond bleu, tantôt en bleu sur fond rose. Ces corpuscules présentent la réaction de A. Meyer, c'est-à-dire restent seuls colorés dans les préparations teintes par le bleu de méthylène, après fixation par le formol, qui ont été traitées par une solution à 1 pour 100 d'acide sulfurique. Le bleu d'Unna après fixation au formol les colore en rouge. On doit donc les assimiler aux corpuscules métachromatiques.

Nos recherches démontrent donc l'existence, dans notre Sarcine, d'un corps qui semble pouvoir être assimilé à un véritable novau et d'une structure très semblable à celle observée dans les Levures. Ces faits sont en contradiction avec ceux observés par divers auteurs (Bütschli, Schaudinn, Guilliermond) dans d'autres Bactéries, où l'on n'a pas trouvé de noyau et où l'on a admis la théorie du noyau diffus. Il sont aussi tout à fait différents de ceux obtenus récemment dans les Rhodothiobactéries par Guilliermond qui a démontré, chez ces organismes, l'existence d'un corps central, analogue à celui des Cyanophycées et qui correspond à un noyau véritable, mais d'organisation très primitive. Peut-être les Bactéries constituent-elles un groupe hétérogène. Il se peut également que, quoique tout à fait semblable aux Sarcines, la forme que nous avons observée n'est pas assimilable à ce genre de Bactéries. De nouvelles recherches s'imposent pour résoudre cette question.

IMMUNOLOGIE. — Sur une méthode d'immunisation du lapin contre l'infection dysentérique. Note (¹) de M. E. Manoussakis (Athènes), présentée par M. H. Vincent.

Il est établi aujourd'hui que l'immunité contre diverses maladies infectieuses s'acquiert souvent à la suite de contacts occultes et répétés avec l'antigène spécifique. Or cet antigène n'est pas toujours puisé directement auprès de la source infectieuse (malade, porteur convalescent ou sujet sain). Il l'est, aussi, indirectement, dans le milieu extérieur où il est déversé par le porteur malade ou sain et se transmet à l'organisme, soit avec les aliments, soit avec les poussières bacillifères inhalées ou avalées.

Or, ces germes, tombés dans le milieu extérieur, y subissent l'influence de facteurs antagonistes, entre autres, celle du temps et des radiations solaires. Nous avons donc pensé qu'il était utile d'étudier l'action de ces facteurs sur les antigènes préparés dans le laboratoire et nous avons exposé ailleurs nos recherches sur les antigènes typhique et méningococcique, ainsi que les résultats prophylactiques très efficaces que nous avons obtenus contre des épidémies sévères de typhoïde et de méningococcie, avec des autovaccins insolés (C. R. Soc. Méd. Hôp., Athènes, 7 mars 1931 et Bull. Acad. Méd., 105, 29 juillet 1930, p. 990). Nous avons soumis à ces mêmes conditions physiques les vaccins antidysentériques dont nous avons constaté la haute toxicité.

Nous avons utilisé les éthérovaccins conservés à la glacière et périodiquement exposés aux rayons solaires, en notant le temps d'exposition et la température. On a fait varier le nombre et la durée des expositions et, chaque fois, il a été procédé à un contrôle de la toxicité et du pouvoir antigène.

Pour l'étude de la toxicité des vaccins, les injections ont été faites non pseulement à des lapins adultes mais aussi à de très jeunes animaux pesant de 250 à 450°, dont on suivait la mortalité et les variations de poids et de croissance par comparaison avec des témoins du même âge et de même poids, vivant dans les mêmes conditions.

Pour l'étude du pouvoir antigène, on a fait plusieurs séries d'expériences en vue de déterminer les doses, les intervalles d'injection et le minimum de temps nécessaires pour obtenir l'immunité. Le contrôle de cette immunité était fait 15, 30, 60, 90 et 120 jours après la dernière vaccination, soit avec une dose mortelle des bacilles vivants et, six à dix jours après, avec sept doses mortelles; soit d'emblée, par sept à dix doses mortelles.

<sup>(1)</sup> Séance du 16 janvier 1933.

Seuls les animaux qui survivaient à ces épreuves et qui, par la suite, ne devenaient pas cachectiques étaient considérés comme immunisés.

De nos expériences portant sur 229 animaux, nous pouvons formuler les conclusions suivantes:

1° Les éthérovaccins insolés sont incomparablement moins toxiques que les vaccins non insolés puisqu'ils ne déterminent pas de mortalité supérieure à la mortalité habituelle des animaux normaux, non vaccinés, non seulement adultes, mais encore très jeunes. La croissance de ces derniers s'est poursuivie normalement, malgré les doses répétées de vaccin (¹).

2° Les éthérovaccins insolés ont donné des pourcentages d'immunité très supérieurs à ceux que nous avons obtenus avec les divers vaccins déjà utilisés. Ainsi sur la totalité de 130 animaux adultes vaccinés avec les vaccins insolés, le pourcentage moyen d'immunisés a été de 75 pour 100.

3º L'immunité est déjà appréciable 10 jours après trois injections de vaccin faites tous les 15 jours, dans 62 à 80 pour 100 des cas, suivant les séries. Le pourcentage de l'immunité oscille entre 80 et 94 pour 100 chez les animaux éprouvés 30 à 60 jours après quatre vaccinations/faites tous les 15 jours.

4° L'immunité déterminée par les éthérovaccins insolés a été forte et durable.

En effet, sur 32 animaux vaccinés et éprouvés pour la première fois, six mois après leur dernière injection de vaccin, avec huit doses mortelles de bacilles vivants, deux seulement sont morts, l'un 5 jours et l'autre 17 jours après, sans présenter de paralysie avant leur mort.

5° Les meilleurs résultats ont été notés avec les vaccins exposés aux rayons solaires sept fois pendant 2 à 7 heures à chaque séance d'exposition, et à des intervalles variant entre 20 à 57 jours. Ces vaccins ont été injectés tous les 15 jours à des doses un peu supérieures à 34 Lmn de vaccin non insolé. Quatre injections vaccinantes ont été faites à doses progressives

La séance est levée à 15<sup>h</sup>30<sup>m</sup>.

É. P.

<sup>(1)</sup> L'expérience a porté sur 63 jeunes lapins. La mortalité notée du 24 mars au 28 novembre 1932, durée de l'expérience chez ces jeunes animaux vaccinés, a été de 40 pour 100 contre une mortalité de 36 pour 100, pendant le même espace de temps chez 43 jeunes lapins témoins. Avec les éthérovaccins insolés nous n'avons pas noté non plus les troubles trophoneurotiques plus ou moins grands (ædème et cyanose des extrémités, escarres, ostéites, etc.) que nous avons fréquemment observés chez les animaux vaccinés par d'autres vaccins.